



(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)



1-0034177

(51)^{2016.01} H01M 10/0562; H01M 10/52; C03C
10/16; H01B 1/12

(13) B

-
- (21) 1-2014-01853 (22) 02/11/2012
(86) PCT/JP2012/007053 02/11/2012 (87) WO/2013/069243 16/05/2013
(30) 2011-243459 07/11/2011 JP; 2012-002228 10/01/2012 JP; 2012-034890 21/02/2012 JP; 2012-147050 29/06/2012 JP
(45) 26/12/2022 417 (43) 25/09/2014 318A
(73) IDEMITSU KOSAN CO., LTD. (JP)
1-1, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8321 Japan
(72) KAMBARA, Takayoshi (JP); JUNKE, Tadanori (JP); ABURATANI, Ryo (JP);
HIGUCHI, Hiroyuki (JP); NAKAGAWA, Masaru (JP); OTA, Tsuyoshi (JP);
SEINO, Yoshikatsu (JP).
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)
-

- (54) CHẤT ĐIỆN PHÂN RẮN, LỚP ĐIỆN PHÂN CHỨA CHẤT ĐIỆN PHÂN RẮN VÀ ẮC QUY CÓ ÍT NHẤT MỘT TRONG SỐ LỚP CATÔT, LỚP ĐIỆN PHÂN VÀ LỚP ANÔT CHỨA CHẤT ĐIỆN PHÂN RẮN NÀY
- (57) Sáng chế đề cập đến chất điện phân rắn chứa các thành phần cấu tạo là nguyên tố kim loại kiềm, phospho, lưu huỳnh và halogen. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến lớp điện phân chứa chất điện phân rắn này và ắc quy trong đó ít nhất một trong số lớp catôt, lớp điện phân và lớp anôt chứa chất điện phân rắn này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất điện phân rắn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong lĩnh vực ắc quy rắn hoàn toàn, thông thường chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua đã được biết đến. Ví dụ, tài liệu patent 1 báo cáo rằng, bằng cách trộn Li_2S và P_2S_5 với tỷ lệ mol cụ thể (từ 68:32 đến 73:27), xử lý nghiền cơ học hỗn hợp này, sau đó xử lý nhiệt, có thể thu được các hạt chất điện phân gồm thủy tinh có độ dẫn ion cao ($2 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ hoặc nhỏ hơn). Tuy nhiên, chất liệu này có xu hướng dễ bị thủy phân (nó tạo ra hydro sulfua khi tiếp xúc với nước), và do đó, việc sử dụng chất liệu này trong môi trường có điểm sương cao là bị hạn chế.

Giải pháp ngăn chặn xu hướng bị thủy phân này đã được đề xuất trong tài liệu patent 2. Tuy nhiên, giải pháp này có vấn đề là độ dẫn ion bị giảm nhiều nếu ngăn chặn khả năng thủy phân.

Các tài liệu tham khảo:

Tài liệu patent: JP-A-2005-228570

Tài liệu patent 2: JP-A-2010-199033

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

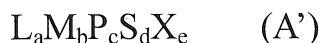
Mục đích của sáng chế là đề xuất chất điện phân rắn hầu như không bị thủy phân và có độ dẫn ion cao.

Theo sáng chế, chất điện phân rắn sau đây hoặc chất tương tự được đề xuất.

1. Chất điện phân rắn chứa các thành phần cấu tạo là nguyên tố kim loại kiềm, phospho, lưu huỳnh và halogen.
2. Chất điện phân rắn theo điểm 1, trong đó nguyên tố kim loại kiềm là lithi.
3. Chất điện phân rắn theo điểm 1 hoặc 2 có đỉnh trong vùng đỉnh từ 75,0ppm đến 80,0ppm trong phổ ^{31}P -NMR.
4. Chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3 có đỉnh trong vùng đỉnh từ 86,0ppm đến 92,0ppm trong phổ ^{31}P -NMR.
5. Chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó chất điện phân rắn này có đỉnh thứ nhất trong vùng đỉnh thứ nhất từ 75,0ppm đến 80,0ppm trong phổ ^{31}P -NMR, và tỷ số cường độ giữa đỉnh trong vùng ngoài vùng đỉnh thứ nhất và vùng đỉnh thứ hai từ 86,0ppm đến 92,0ppm là 0,5 hoặc nhỏ hơn so với đỉnh thứ nhất.
6. Chất điện phân rắn theo điểm 5 có đỉnh trong vùng đỉnh thứ nhất và đỉnh trong vùng đỉnh thứ hai.
7. Chất điện phân rắn theo điểm 6, trong đó tỷ số cường độ (I_2/I_1) giữa đỉnh thứ hai (I_2) trong vùng đỉnh thứ hai và đỉnh thứ nhất (I_1) là nằm trong khoảng từ 1 đến 10.
8. Chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 7 có độ dẫn ion là 5×10^{-4} S/cm hoặc lớn hơn.
9. Chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 8 có nồng độ hydro sulfua trung bình được đo bằng thử nghiệm thủy phân là 200ppm hoặc nhỏ hơn.
10. Chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4 có độ dẫn ion là 3×10^{-4} S/cm hoặc lớn hơn.

11. Chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4 và 10 có nồng độ hydro sulfua trung bình được đo bằng thử nghiệm thủy phân là 200ppm hoặc nhỏ hơn.

12. Chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11 có thành phần được biểu thị bằng công thức (A') dưới đây:



trong đó L là kim loại kiềm; M là B, Al, Si, Ge, As, Se, Sn, Sb, Te, Pb hoặc Bi hoặc kết hợp của chúng; X là I, Cl, Br hoặc F hoặc kết hợp của chúng; và a, b, c, d và e thỏa mãn $0 < a \leq 12$, $0 \leq b \leq 0.2$, $c=1$, $0 < d \leq 9$ và $0 < e \leq 9$.

13. Chất điện phân rắn theo 12, trong đó b bằng 0.

14. Chất điện phân rắn theo 12, trong đó d bằng 4.

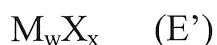
15. Chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 12 đến 14, trong đó X là I, Br hoặc Cl.

16. Chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 12 đến 15, trong đó chất điện phân này có cấu trúc tinh thể.

17. Chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 12 đến 14, trong đó chất điện phân này là vô định hình, trong đó X là Br hoặc Cl.

18. Chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 12 đến 17, trong đó chất điện phân này thu được từ nguyên liệu thô lithi sulfua và phospho sulfua; lưu huỳnh và phospho; phospho sulfua và lưu huỳnh; hoặc phospho sulfua, lưu huỳnh và phospho; và

hợp chất được biểu thị bằng công thức (E') dưới đây:



trong đó M là Li, B, Al, Si, P, S, Ge, As, Se, Sn, Sb, Te, Pb hoặc Bi; X là F,

Cl, Br hoặc I; và w là 1 hoặc 2 và x là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 10.

19. Chất điện phân rắn theo điểm 18, trong đó M là P và X là Br, I hoặc Cl.

20. Chất điện phân rắn theo điểm 18, trong đó M là Li và X là Br, I hoặc Cl.

21. Chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 12 đến 15 và từ 17 đến 20, trong đó chất điện phân này là vô định hình và có hai đỉnh kết tinh trong phép đo nhiệt vi phân-nhiệt trọng.

22. Chất điện phân rắn theo 21, trong đó hai đỉnh kết tinh này xuất hiện trong khoảng nhiệt độ 150°C hoặc cao hơn và 360°C hoặc thấp hơn.

23. Chất điện phân rắn theo 21 hoặc 22, trong đó khoảng cách giữa hai đỉnh kết tinh là nằm trong khoảng từ 20 đến 100°C .

24. Chất điện phân rắn mà có thể thu được bằng cách gia nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150°C đến 360°C chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 12 đến 15 và 17 đến 23, trong đó chất này là vô định hình.

25. Chất điện phân rắn mà có thể thu được bằng cách gia nhiệt chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 21 đến 23 ở nhiệt độ nằm giữa hai nhiệt độ được xác định bằng hai đỉnh kết tinh.

38. Vật liệu chứa chất điện phân chứa chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4 và từ 10 đến 25.

39. Lớp điện phân chứa chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4 và từ 10 đến 25 và vật liệu chứa chất điện phân theo điểm 38.

40. Lớp điện phân mà được tạo ra bằng cách sử dụng ít nhất một trong số các chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4 và từ 10 đến 25 và vật liệu chứa chất điện phân theo điểm 38.

41. Ấc quy trong đó ít nhất một trong số lớp catôt, lớp điện phân và lớp anôt chứa

chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4 và từ 10 đến 25 và vật liệu chứa chất điện phân theo điểm 38.

42. Ấc quy trong đó ít nhất một trong số lớp catôt, lớp điện phân và lớp anôt được tạo ra bằng cách sử dụng ít nhất một trong số các chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4 và từ 10 đến 25 và vật liệu chứa chất điện phân theo điểm 38.

43. Vật liệu chứa chất điện phân chứa chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 9.

44. Lớp điện phân chứa chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 9 và vật liệu chứa chất điện phân theo điểm 43.

45. Lớp điện phân mà được tạo ra bằng cách sử dụng ít nhất một trong số chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 9 và vật liệu chứa chất điện phân theo điểm 43.

46. Ấc quy trong đó ít nhất một trong số lớp catôt, lớp điện phân và lớp anôt chứa ít nhất một trong số các chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 9 và vật liệu chứa chất điện phân theo điểm 43.

47. Ấc quy trong đó ít nhất một trong số lớp catôt, lớp điện phân và lớp anôt được tạo ra bằng cách sử dụng ít nhất một trong số các chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 9 và vật liệu chứa chất điện phân theo điểm 43.

Theo sáng chế, có thể tạo ra chất điện phân rắn mà không dễ bị thủy phân và có độ dẫn ion cao.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG.1 thể hiện một ví dụ về đồ thị Cole-Cole;

FIG.2 thể hiện cấu hình phác họa thiết bị để đo nồng độ hydro sulfua trung

bình;

FIG.3 thể hiện ví dụ về việc đo thời gian truyền qua không khí ẩm và nồng độ hydro sulfua;

FIG.4 là phổ ^{31}P -NMR của chất điện phân rắn thu được theo ví dụ 1 và phổ ^{31}P -NMR của chất điện phân rắn thu được theo ví dụ 5;

FIG.5 là phổ ^{31}P -NMR của chất điện phân rắn (thủy tinh trên cơ sở sulfua) thu được ở ví dụ 10(1) và phổ ^{31}P -NMR của chất điện phân rắn (gốm thủy tinh trên cơ sở sulfua) thu được ở ví dụ 10(2);

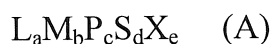
Mô tả chi tiết sáng chế

Chất điện phân rắn thứ nhất theo sáng chế chứa các thành phần cấu tạo chính là nguyên tố kim loại kiềm, nguyên tố phospho, nguyên tố lưu huỳnh và nguyên tố halogen.

Để làm nguyên tố kim loại kiềm, có thể chọn một hoặc nhiều nguyên tố từ nhóm bao gồm lithi, natri, kali, rubidi, xesi và franxi. Tốt hơn là một hoặc nhiều nguyên tố được chọn từ nhóm lithi và natri, tốt hơn nữa là lithi.

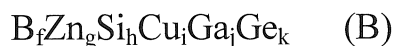
Tốt hơn là, halogen là nguyên tử halogen được chọn từ F, Cl, Br và I, tốt hơn nữa là Cl, Br hoặc I, đặc biệt tốt hơn là Br hoặc I.

Tốt hơn là chất điện phân rắn thứ nhất và chất điện phân rắn thứ hai theo sáng chế (sau đây gọi là “chất điện phân rắn theo sáng chế”) có công thức được biểu thị bằng công thức (A) dưới đây:



Trong công thức (A), L là kim loại kiềm, tốt hơn là lithi hoặc natri, đặc biệt tốt hơn là lithi.

Trong công thức (A), M là phần tử được biểu thị bằng công thức (B) dưới đây:



Trong công thức (B), f đến k độc lập là tỷ lệ thành phần của mỗi nguyên tố. f đến k độc lập là nằm trong khoảng từ 0 đến 1, và $f + g + h + i + j + k = 1$. Công thức (B) thể hiện một nguyên tố được chọn từ B, Zn, Si, Cu, Ga và Ge hoặc kết hợp của hai hoặc nhiều nguyên tố này.

Trong công thức (B), trường hợp trong đó f, i và j bằng 0, tức là $Zn_gSi_hGe_k$ (trong đó g, h và k nằm trong khoảng từ 0 đến 1, và $g + h + k = 1$) là được ưu tiên.

Trong công thức (A), X được biểu thị bằng công thức (C) dưới đây:



Trong công thức (C), l, m, n và o độc lập là tỷ lệ thành phần của mỗi nguyên tố. l, m, n và o nằm trong khoảng từ 0 đến 1, và $l + m + n + o = 1$. Công thức (C) thể hiện một nguyên tố halogen được chọn từ F, Cl, Br và I hoặc kết hợp của hai hoặc nhiều nguyên tố halogen.

Trường hợp trong đó l và m bằng 0, tức là Br_nI_o (trong đó n và o nằm trong khoảng từ 0 đến 1, và $n + o = 1$) là được ưu tiên.

Tốt hơn là, X là ít nhất một nguyên tử halogen được chọn từ F, Cl, Br và I, tốt hơn là Br hoặc I.

Trong công thức (A), a đến e độc lập là tỷ lệ thành phần của mỗi nguyên tố, và a:b:c:d:e thỏa mãn (1 đến 12):(0 đến 0,2):1:(0 đến 9):(0 đến 9).

Tốt hơn là b bằng 0, và tốt hơn nữa là tỷ lệ a, c, d và e (a:c:d:e) là a:c:d:e = (1 đến 9):1:(3 đến 7):(0,05 đến 3), tốt hơn nữa là a:c:d:e = (2 đến 4,5):1:(3,5 đến 5):(0,1 đến 1,5).

Chất điện phân rắn theo sáng chế tốt hơn là có thành phần được biểu thị bằng công thức (A') dưới đây xét về tỷ lệ hợp thức. Chất điện phân rắn có thể là

composit hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều hợp chất có thành phần có công thức (A') dưới đây.



Trong công thức (A'), L là kim loại kiềm, và tốt hơn là lithi và natri, đặc biệt tốt hơn là lithi.

Trong công thức (A'), M là phần tử được biểu thị bằng công thức (B') dưới đây.



Trong công thức (B'), f đến p là tỷ lệ thành phần của mỗi nguyên tố. f, g, h, i, j, k, l, m, o, p độc lập là nằm trong khoảng từ 0 đến 1, và $f + g + h + i + j + k + l + m + n + o + p = 1$. Công thức (B') thể hiện một nguyên tố hoặc kết hợp của hai hoặc nhiều nguyên tố được chọn từ B, Al, Si, P, S, Ge, As, Se, Sn, Sb, Te, Pb và Bi.

Trong công thức (B'), trường hợp trong đó i, j, k, l, m, n, o và p bằng 0, tức là $B_f Al_g Si_h$ (trong đó f, g và h nằm trong khoảng từ 0 đến 1 và $f + g + h = 1$) là được ưu tiên.

Trong công thức (A'), X được biểu thị bằng công thức (C') dưới đây.



Trong công thức (C'), s, t, u và v độc lập là tỷ lệ thành phần của mỗi nguyên tố. s, t, u và v độc lập nằm trong khoảng từ 0 đến 1 và $s + t + u + v = 1$. Công thức (C') thể hiện một nguyên tố halogen được chọn từ F, Cl, Br và I hoặc kết hợp của hai hoặc nhiều nguyên tố halogen.

Trường hợp trong đó s và t bằng 0, tức là $Cl_u Br_v$ (trong đó u và v nằm trong khoảng từ 0 đến 1 và $u+v=1$), là được ưu tiên. Trường hợp trong đó s, t và u

bằng 0, tức là Br, là được ưu tiên hơn nữa.

Tốt hơn là X là nguyên tử halogen được chọn từ F, Cl, Br và I. Đặc biệt tốt hơn là I, Br hoặc Cl, tốt hơn nữa là Br.

Trong công thức (A'), a đến e độc lập là tỷ lệ thành phần của mỗi nguyên tố, và thỏa mãn $0 < a \leq 12$, $0 \leq b \leq 0,2$, $c=1$, $0 < d \leq 9$, $0 < e \leq 9$.

Tốt hơn là b bằng 0, và tốt hơn nữa là tỷ lệ a, c, d và e ($a:c:d:e$) là $a:c:d:e = (1 \text{ đến } 9):1:(3 \text{ đến } 7):(0,05 \text{ đến } 3)$, tốt hơn nữa là $a:c:d:e = (2 \text{ đến } 6,5):1:(3,5 \text{ đến } 5):(0,1 \text{ đến } 1,5)$. Tốt nhất là, $a:c:d:e = (2 \text{ đến } 6,5):1:(3,5 \text{ đến } 4,95):(0,1 \text{ đến } 1,5)$.

d tốt hơn là bằng 4.

Tỷ lệ thành phần của mỗi nguyên tố có thể được kiểm soát bằng cách điều chỉnh tỷ lệ lượng hợp chất nguyên liệu thô khi điều chế chất điện phân rắn theo sáng chế hoặc tiền chất chứa chất điện phân.

Tốt hơn là độ dẫn ion của chất điện phân rắn theo sáng chế là 3×10^{-4} S/cm hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 5×10^{-4} S/cm hoặc lớn hơn. Độ dẫn ion tốt hơn nữa là 7×10^{-4} S/cm hoặc lớn hơn, với 9×10^{-4} S/cm hoặc lớn hơn là tốt nhất.

Độ dẫn ion cao hơn là được ưu tiên. Ví dụ, giới hạn trên của độ dẫn ion là 5×10^{-2} S/cm hoặc cao hơn.

Theo sáng chế, độ dẫn ion (σ) được đo như sau.

Đầu tiên, mẫu được đúc để có hình dạng có mặt cắt ngang với đường kính là 10mm (diện tích mặt cắt ngang là $S = 0,785\text{cm}^2$) và độ cao (L) nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,3cm. Từ mặt trên và mặt dưới của mẫu thử, đầu điện cực được đặt vào. Việc đo được thực hiện bằng phương pháp trở kháng xoay chiều (khoảng tần số từ 5MHz đến 0,5Hz, biên độ 10mV), nhờ đó thu được đồ thị Cole-Cole. FIG.1 thể hiện một ví dụ về đồ thị Cole-Cole. Trong vùng lân cận của

đầu phải của cung quan sát được trong khoảng tần số cao, phần số thực $Z'(\Omega)$ ở điểm tại đó $-Z''(\Omega)$ trở nên nhỏ nhất được gọi là điện trở khối $R(\Omega)$. Độ dẫn ion $\sigma(\text{S/cm})$ được tính theo công thức dưới đây.

$$R = \rho(L/S)$$

$$\sigma = 1/\rho$$

Nếu khoảng cách của dây đầu từ bề mặt cuối của mẫu thử đến thiết bị đo là dài thì chỉ một phần của đầu phải của cung được quan sát. Tuy nhiên, trong trường hợp này, điện trở khối $R(\Omega)$ được đánh giá theo phương pháp nêu trên. Hơn nữa, nó có thể là biên dạng trong đó cung không được quan sát toàn bộ và $-Z''(\Omega)$ tăng đơn điệu từ vùng lân cận 0Ω . Trong trường hợp này, $Z'(\Omega)$ khi $-Z''(\Omega)=0$ được tính đến như là điện trở khối $R(\Omega)$.

Theo sáng chế, việc đo được thực hiện với giả định rằng khoảng cách dây đầu là khoảng 60cm.

Nếu chất điện phân rắn theo sáng chế là chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua thì trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua của môi trường xung quanh khi chất điện phân rắn được để yên trong 60 phút trong điều kiện lưu thông không khí ướt tốt hơn là 200ppm hoặc nhỏ hơn. Trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua tốt hơn nữa là 150ppm hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 100ppm hoặc nhỏ hơn, đặc biệt tốt hơn nữa là 20ppm hoặc nhỏ hơn.

Nói chung, chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua sinh ra hydro sulfua khi được thủy phân. Trong chất điện phân rắn theo sáng chế, vì phản ứng thủy phân có thể được ngăn chặn nên lượng hydro sulfua sinh ra khi phân hủy giảm xuống.

Theo sáng chế, thử nghiệm thủy phân được thực hiện bằng kỹ thuật sau, và trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua thu được được sử dụng làm chỉ số

đo độ kháng thủy phân.

FIG.2 là hình vẽ thể hiện cấu hình phác họa thiết bị để đo trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua.

Đối với mẫu đo 11, sử dụng mẫu được nghiền hoàn toàn trong máy nghiền trong hộp găng tay trong môi trường nitơ trong đó điểm sương là -80°C . 0,1g mẫu đo 11 được cho vào bình Schlenk 12 dung tích 100ml.

Sau đó, không khí mà đã được làm ẩm (không khí ướt) bằng cách cho qua thùng nước 14 được phân bố trong bình Schlenk 12 với tốc độ 500ml/phút. Nhiệt độ của không khí ướt là khoảng 25°C và độ ẩm là nằm trong khoảng từ 80 đến 90%. Tốc độ thổi không khí được kiểm soát bằng lưu lượng kế 13.

Khí được thải ra khỏi bình Schlenk 12 trong khoảng thời gian từ 1 phút đến 1 phút 45 giây từ khi bắt đầu lưu thông được thu gom ở bộ phận thu gom khí 15, nhờ đó thu được mẫu khí thứ nhất cần đo. Đối với khí được thải ra tại thời điểm ngoài thời điểm thu gom khí, hydro sulfua được loại bỏ bằng dung dịch natri hydroxit bằng bẫy 16.

Bằng cách sử dụng thiết bị TS-100 (do Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd. sản xuất), hàm lượng lưu huỳnh được định lượng bằng phương pháp huỳnh quang UV, nhờ đó tính được nồng độ của hydro sulfua trong mẫu khí. Khi mẫu khí được phân tích định tính bằng phương pháp sắc ký khí sử dụng thiết bị Agilent 6890 (được trang bị bộ cảm biến chọn lọc lưu huỳnh (SIEVERS355)), đã xác nhận rằng lưu huỳnh với lượng 99% hoặc hơn đã được chuyển hóa thành khí hydro sulfua.

Đối với khí được thải khỏi bình Schlenk 12 sau khoảng thời gian 5 phút đến 5 phút 45 giây, sau 10 phút đến 10 phút 45 giây, sau 20 phút đến 20 phút 45

giây, sau 60 phút đến 60 phút 45 giây sau khi bắt đầu lưu thông, việc đo được thực hiện theo cách tương tự như mẫu khí thứ nhất.

Trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua (ppm) thu được từ thời gian đo và nồng độ hydro sulfua.

Ví dụ về mối quan hệ giữa thời gian truyền qua không khí ẩm và nồng độ hydro sulfua được thể hiện trên FIG 3. Đường cong thu được bằng cách làm tròn mỗi điểm đo. Bằng cách chia diện tích xung quanh đường cong này, trục tung và trục hoành (ppm . phút) theo thời gian (60 phút), thu được trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua (ppm).

Không có giới hạn cụ thể đối với hình dạng của chất điện phân rắn theo sáng chế, và chất điện phân rắn có thể ở dạng hạt hoặc ở dạng tấm.

Trong trường hợp hạt, khi tạo thành lớp điện phân, như nêu dưới đây, bằng cách sử dụng huyền phù đặc chứa chất điện phân rắn hoặc tiền chất của nó, có thể tạo ra lớp điện phân. Nếu tấm điện phân được tạo ra bằng cách sử dụng tiền chất điện phân thì sau khi tạo thành lớp điện phân bằng cách sử dụng tiền chất của chất điện phân, việc gia nhiệt được thực hiện ở điều kiện gia nhiệt quy định sẽ được nêu dưới đây, nhờ đó có thể tạo ra lớp điện phân theo sáng chế.

Lớp điện phân có thể được tạo ra bằng phương pháp tĩnh điện.

Nếu chất điện phân rắn theo sáng chế là ở dạng hạt, tốt hơn là đường kính thể tích trung bình (sau đây gọi là “đường kính hạt”) là nằm trong khoảng từ 0,01 μ m đến 500 μ m.

Theo sáng chế, tốt hơn là kích cỡ hạt được đo bằng phương pháp đo mức độ phân bố kích cỡ hạt nhiễu xạ laze. Trong phương pháp đo mức độ phân bố kích cỡ hạt nhiễu xạ laze, có thể đo mức độ phân bố kích cỡ hạt mà không cần

làm khô chế phẩm. Trong phương pháp đo mức độ phân bố kích cỡ hạt nhiều xạ laze, mức độ phân bố kích cỡ hạt được đo bằng cách chiếu nhóm các hạt laze vào chế phẩm, và phân tích ánh sáng tán xạ.

Theo sáng chế, kích cỡ hạt được đo bằng cách sử dụng thủy tinh trên cơ sở sulfua là chất điện phân rắn khô hoặc tiền chất của nó.

Ví dụ về việc đo, việc đo trong đó sử dụng thiết bị đo mức độ phân bố kích cỡ hạt nhiều xạ laze (Mastersizer 2000 do Malvern Instruments Co., Ltd. sản xuất) sẽ được mô tả dưới đây.

Đầu tiên, trong khoang phân tán của thiết bị, 110ml toluen đã được khử nước (do Wako Pure Chemical Industries, Ltd. sản xuất, tên sản phẩm: loại đặc biệt) được cho vào, và tiếp theo, để làm chất phân tán, rượu butylic bậc ba (do Wako Pure Chemical Industries, Ltd. sản xuất, tên sản phẩm: loại đặc biệt) được bổ sung vào với lượng 6%.

Sau khi trộn kỹ, “tiền chất của nó hoặc chất điện phân rắn và khô” cần đo được bổ sung vào hỗn hợp và kích cỡ hạt được đo. Đối tượng cần đo được bổ sung vào sao cho lượng đối tượng được điều chỉnh, ở sàng điều khiển được xác định bởi Mastersizer 2000, sao cho mật độ tán xạ laze liên quan đến nồng độ hạt nằm trong khoảng quy định (10 đến 20%). Nếu cường độ tán xạ laze vượt quá khoảng này thì sự tán xạ nhiều lần sẽ xảy ra, do đó có thể không thu được mức độ phân bố kích cỡ hạt chính xác. Nếu nhỏ hơn khoảng này thì tỷ lệ SN bị hư hỏng, và kết quả là có thể không thực hiện được việc đo chính xác. Trong thiết bị Mastersizer 2000, cường độ tán xạ laze được xác định dựa trên lượng đối tượng cần đo. Do đó, có thể phát hiện được lượng bổ sung mà nằm trong khoảng nêu trên của cường độ tán xạ laze.

Mặc dù lượng bổ sung tối ưu của đối tượng cần đo thay đổi tùy theo loại chất dẫn ion hoặc yếu tố tương tự, nhưng thường là lượng này nằm trong khoảng từ 0,01g đến 0,05g.

Chất điện phân rắn theo sáng chế có thể ở dạng tinh thể (gốm thủy tinh) hoặc ở dạng vô định hình (thủy tinh). Nếu nó là tinh thể thì tác dụng tăng độ dẫn ion được biểu hiện. Trong trường hợp ở dạng vô định hình, vì chất điện phân rắn mềm hơn chất điện phân rắn tinh thể nên sự tiếp xúc của các chất điện phân rắn và sự tiếp xúc của chất điện phân rắn với chất hoạt tính hoặc axit dẫn có thể được cải thiện.

Nếu chất điện phân rắn (chất điện phân rắn (thủy tinh)) là ở dạng vô định hình thì tốt hơn là X trong công thức (A) hoặc (A') nêu trên là Br hoặc Cl.

Tốt hơn là, trong chất điện phân rắn (thủy tinh), hai đỉnh nhiệt độ (các đỉnh kết tinh) được quan sát thấy bằng phương pháp đo sau đây, trong đó hai đỉnh kết tinh là nằm trong khoảng từ 150°C đến 360°C, và khoảng cách giữa hai đỉnh kết tinh là nằm trong khoảng từ 20 đến 150°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 100°C.

Nhiệt độ kết tinh (đỉnh) có thể được xác định bằng cách dùng thiết bị nhiệt trọng nhiệt vi phân (TGA/DSC1, do Mettler Toledo International Inc. sản xuất) hoặc nhiệt lượng kế quét vi phân (Diamond DSC, do PerkinElmer Inc. sản xuất), và bằng cách gia nhiệt khoảng 20mg chất điện phân rắn (thủy tinh) ở tốc độ 10°C/phút.

Tốt hơn là chất điện phân rắn (thủy tinh) có hai đỉnh kết tinh và hai đỉnh kết tinh này nằm trong khoảng từ 170°C đến 330°C, và khoảng cách giữa hai đỉnh kết tinh nằm trong khoảng từ 20 đến 150°C.

Tốt hơn nữa là hai đỉnh kết tinh này nằm trong khoảng từ 170°C đến 330°C, và khoảng cách giữa hai đỉnh kết tinh là nằm trong khoảng từ 30 đến 140°C.

Hơn nữa, đặc biệt tốt hơn là chất điện phân rắn (thủy tinh) có hai đỉnh kết tinh và hai đỉnh kết tinh này nằm trong khoảng từ 175°C đến 320°C, và khoảng cách giữa hai đỉnh kết tinh này nằm trong khoảng từ 30 đến 140°C.

Đặc biệt tốt hơn là hai đỉnh kết tinh nằm trong khoảng từ 175°C đến 320°C, và khoảng cách giữa hai đỉnh kết tinh này nằm trong khoảng từ 35 đến 130°C. Tốt nhất là chất điện phân rắn có hai đỉnh kết tinh và hai đỉnh kết tinh này nằm trong khoảng từ 180°C đến 310°C, và khoảng cách giữa hai đỉnh kết tinh này nằm trong khoảng từ 40 đến 120°C.

Không có giới hạn cụ thể đối với phương pháp điều chế chất điện phân rắn theo sáng chế. Dưới đây sẽ giải thích ví dụ về phương pháp điều chế chất điện phân rắn (thủy tinh) và chất điện phân rắn tinh thể theo sáng chế. Sáng chế không giới hạn ở chất điện phân rắn được điều chế bằng các phương pháp điều chế này.

1. Phương pháp điều chế đầu tiên

Chất điện phân rắn (thủy tinh) có thể được điều chế bằng cách để nguyên liệu thô a phản ứng với hợp chất chứa nguyên tố halogen bằng phương pháp đặc biệt.

(a) Nguyên liệu thô a

Để làm nguyên liệu thô a, có thể sử dụng Li_2S (lithi sulfua), P_2S_3 (phospho trisulfua), P_2S_5 (phospho pentasulfua), SiS_2 (silic sulfua), Li_4SiO_4 (lithi orthosilicat), Al_2S_3 (nhôm sulfua), phospho dạng đơn giản (P), lưu huỳnh dạng đơn giản (S), silic (Si), GeS_2 (germani sulfua), B_2S_3 (arsen trisulfua), Li_3PO_4 (lithi

phosphat), Li_4GeO_4 (lithi germanat), LiBO_2 (lithi metaborat), LiAlO_3 (lithi aluminat), Na_2S (natri sulfua), Na_4GeO_4 (natri germanat), Na_4SiO_4 (natri orthosilicat), Na_3PO_4 (natri phosphat), NaBO_2 (natri metaborat), NaAlO_3 (natri aluminat), và các chất tương tự. Các hợp chất này có thể được sử dụng ở dạng hỗn hợp của hai hoặc nhiều chất.

Để làm nguyên liệu thô được ưu tiên, kết hợp của Li_2S và P_2S_5 , phospho sulfua, kết hợp của lưu huỳnh dạng đơn giản và phospho dạng đơn giản, kết hợp của phospho sulfua và lưu huỳnh dạng đơn giản, kết hợp của phospho sulfua, lưu huỳnh dạng đơn giản và phospho dạng đơn giản hoặc tương tự có thể được sử dụng.

Dưới đây sẽ giải thích trường hợp trong đó nguyên liệu thô a là kết hợp của lithi sulfua và phospho pentasulfua.

Không có giới hạn cụ thể đối với lithi sulfua. Tuy nhiên, chất có độ tinh khiết cao là được ưu tiên. Lithi sulfua có thể được điều chế bằng phương pháp được nêu trong các công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số JP-A-07-330312, JP-A-09-283156, JP-A-2010-163356 và đơn yêu cầu cấp patent Nhật số 2009-238952.

Cụ thể là, lithi sulfua có thể được tổng hợp bằng phương pháp trong đó lithi hydroxit được phản ứng với hydro sulfua ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70°C đến 300°C trong dung môi hữu cơ trên cơ sở hydrocarbon để tạo ra lithi hydro sulfua, và sau đó chất lỏng phản ứng được loại lưu huỳnh bằng hydro (JP-A-2010-163356).

Hơn nữa, lithi sulfua có thể được tổng hợp bằng phương pháp trong đó lithi hydroxit phản ứng với hydro sulfua ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10°C đến

100°C trong dung môi nước để tạo ra lithi hydro sulfua, và sau đó chất lỏng phản ứng được loại lưu huỳnh bằng hydro (đơn yêu cầu cấp patent Nhật số 2009-238952).

Đối với lithi sulfua, tổng lượng muối lithi của lưu huỳnh oxit tốt hơn là 0,15% trọng lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 0,1% trọng lượng hoặc nhỏ hơn, và lượng muối lithi của axit N-metylaminobutyric tốt hơn là 0,15% trọng lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 0,1% trọng lượng hoặc nhỏ hơn. Nếu tổng lượng muối lithi của lưu huỳnh oxit là 0,15% trọng lượng hoặc nhỏ hơn thì chất điện phân rắn thu được bằng cách chiết nóng chảy hoặc nghiền cơ học trở thành chất điện phân dạng thủy tinh (hoàn toàn vô định hình). Mặt khác, nếu tổng lượng muối lithi của lưu huỳnh oxit vượt quá 0,15% trọng lượng thì chất điện phân thu được có thể là sản phẩm tinh thể từ khi bắt đầu.

Nếu lượng muối lithi của axit N-metylaminobutyric là 0,15% trọng lượng hoặc nhỏ hơn thì không cần phải sợ rằng sản phẩm chất lượng kém là lithi N-metylaminolactat sẽ làm giảm tính chất tuần hoàn của ắc quy ion lithi. Bằng cách sử dụng lithi sulfua mà có lượng tạp chất đã được làm giảm trong trường hợp này có thể thu được chất điện phân có độ dẫn ion cao.

Nếu lithi sulfua được điều chế theo các công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số JP-A-H07-330312 và JP-H09-283156, thì lithi sulfua chứa muối lithi của lưu huỳnh oxit hoặc chất tương tự, nên tốt hơn là cần thực hiện việc tinh chế.

Mặt khác, lithi sulfua mà được điều chế bằng phương pháp được mô tả trong công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số JP-A-2010-163356 có thể được sử dụng mà không cần tinh chế vì lượng muối lithi của lưu huỳnh oxit hoặc chất tương tự là khá nhỏ.

Phương pháp tinh chế được ưu tiên là phương pháp tinh chế được mô tả trong công bố đơn quốc tế số WO2005/40039 hoặc phương pháp tương tự. Cụ thể là, lithi sulfua thu được như nêu trên được rửa trong dung môi hữu cơ ở nhiệt độ 100°C hoặc cao hơn.

Không có giới hạn cụ thể đối với phospho pentasulfua (P_2S_5) miễn là nó được sản xuất và bán trên quy mô công nghiệp.

(b) Hợp chất chứa nguyên tố halogen

Để làm hợp chất chứa nguyên tố halogen, có thể sử dụng hợp chất được biểu thị bằng công thức (E) dưới đây. Có thể sử dụng một hợp chất hoặc nhiều hợp chất.

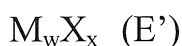


Trong công thức (E), Y là kim loại kiềm như lithi, natri và kali. Lithi và natri là được ưu tiên, trong đó đặc biệt được ưu tiên là lithi.

X là giống như X trong công thức (C).

Hợp chất chứa nguyên tố halogen được ưu tiên là NaI, NaF, NaCl, NaBr, LiI, LiF, LiCl hoặc LiBr.

Để làm hợp chất chứa nguyên tố halogen, có thể sử dụng hợp chất được biểu thị bằng công thức (E') dưới đây. Có thể sử dụng một hợp chất hoặc nhiều hợp chất.



Trong công thức (E'), M là Li, B, Al, Si, P, S, Ge, As, Se, Sn, Sb, Te, Pb hoặc Bi. P hoặc Li được đặc biệt ưu tiên. w tùy ý là 1 hoặc 2, và x tùy ý là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 10.

X là giống như X trong công thức (C).

Để làm hợp chất chứa nguyên tố halogen, ví dụ cụ thể bao gồm LiF, LiCl, LiBr, LiI, BCl₃, BBr₃, BI₃, AlF₃, AlBr₃, AlI₃, AlCl₃, SiF₄, SiCl₄, SiCl₃, Si₂Cl₆, SiBr₄, SiBrCl₃, SiBr₂Cl₂, SiI₄, PF₃, PF₅, PCl₃, PCl₅, POCl₃, PBr₃, POBr₃, PI₃, P₂Cl₄, P₂I₄, SF₂, SF₄, SF₆, S₂F₁₀, SCl₂, S₂Cl₂, S₂Br₂, GeF₄, GeCl₄, GeBr₄, GeI₄, GeF₂, GeCl₂, GeBr₂, GeI₂, AsF₃, AsCl₃, AsBr₃, AsI₃, AsF₅, SeF₄, SeF₆, SeCl₂, SeCl₄, Se₂Br₂, SeBr₄, SnF₄, SnCl₄, SnBr₄, SnI₄, SnF₂, SnCl₂, SnBr₂, SnI₂, SbF₃, SbCl₃, SbBr₃, SbI₃, SbF₅, SbCl₅, PbF₄, PbCl₄, PbF₂, PbCl₂, PbBr₂, PbI₂, BiF₃, BiCl₃, BiBr₃, BiI₃, TeF₄, Te₂F₁₀, TeF₆, TeCl₂, TeCl₄, TeBr₂, TeBr₄, TeI₄, NaI, NaF, NaCl và NaBr, trong đó LiCl, LiBr, LiI, PCl₅, PCl₃, PBr₅ và PBr₃ là được ưu tiên. Được ưu tiên hơn nữa là LiCl, LiBr, LiI và PBr₃.

Ngoài hợp chất chứa nguyên liệu thô a nêu trên hoặc nguyên tố halogen, hợp chất mà làm giảm nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (chất tăng tốc quá trình thủy tinh hóa) có thể được bổ sung. Ví dụ về chất tăng tốc quá trình thủy tinh hóa bao gồm các hợp chất vô cơ như Li₃PO₄, Li₄SiO₄, Li₄GeO₄, Li₃BO₃, Li₃AlO₃, Li₃CaO₃, Li₃InO₃, Na₃PO₄, Na₄SiO₄, Na₄GeO₄, Na₃BO₃, Na₃AlO₃, Na₃CaO₃ và Na₃InO₃.

(c) Phương pháp điều chế chất điện phân rắn (thủy tinh)

Dưới đây sẽ mô tả phương pháp điều chế chất điện phân rắn (thủy tinh) bằng cách sử dụng lithi sulfua và phospho pentasulfua làm nguyên liệu thô a.

Tỷ lệ giữa lượng lithi sulfua và lượng phospho pentasulfua (tỷ lệ mol) là từ 60:40 đến 90:10, tốt hơn là từ 65:35 đến 85:15 hoặc từ 70:30 đến 90:10, tốt hơn nữa là từ 67:33 đến 83:17 hoặc từ 72:28 đến 88:12, và đặc biệt tốt hơn là từ 67:33 đến 80:20 hoặc từ 74:26 đến 86:14. Tỷ lệ này đặc biệt tốt hơn nữa là từ 70:30 đến 80:20 hoặc từ 75:25 đến 85:15. Tốt nhất là, tỷ lệ giữa lượng lithi sulfua và lượng phospho pentasulfua (tỷ lệ mol) là từ 72:28 đến 78:22 hoặc từ 77:23 đến

83:17.

Tỷ lệ (tỷ lệ mol) giữa tổng lượng mol lithi sulfua và lượng mol phospho pentasulfua so với hợp chất chứa nguyên tố halogen là từ 50:50 đến 99:1, tốt hơn là từ 55:45 đến 95:5, đặc biệt tốt hơn là từ 60:40 đến 90:10.

Tỷ lệ (tỷ lệ mol) giữa tổng lượng mol lithi sulfua và lượng mol phospho pentasulfua so với hợp chất chứa nguyên tố halogen tốt hơn là từ 50:50 đến 99:1, tốt hơn nữa là từ 55:45 đến 97:3 hoặc từ 70:30 đến 98:2, đặc biệt tốt hơn là từ 60:40 đến 96:4 hoặc từ 80:10 đến 98:2. Tỷ lệ từ 70:30 đến 96:4 hoặc từ 80:20 đến 98:2 là đặc biệt ưu tiên. Tốt hơn là tổng lượng mol lithi sulfua và lượng mol phospho lithi sulfua và hợp chất chứa nguyên tố halogen được xử lý nhiệt sau khi trộn bằng cách trộn cơ học.

Vật liệu thu được bằng cách trộn lithi sulfua, phospho pentasulfua và hợp chất chứa nguyên tố halogen với tỷ lệ lượng nêu trên được xử lý bằng phương pháp chiết nóng chảy, phương pháp nghiền cơ học (dưới đây, “nghiền cơ học” sẽ được viết tắt là “MM”), phương pháp huyền phù đặc trong đó nguyên liệu thô được phản ứng trong dung môi hữu cơ hoặc phương pháp pha rắn hoặc phương pháp tương tự, nhờ đó chất điện phân rắn (thủy tinh) được điều chế.

(c-1) Phương pháp chiết nóng chảy

Phương pháp chiết nóng chảy được nêu trong công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số JP-A-H06-279049 và công bố đơn quốc tế số WO2005/119706 hoặc các đơn tương tự. Cụ thể là, lượng định trước của P_2S_5 , Li_2S và hợp chất chứa halogen được trộn trong máy nghiền để thu được hỗn hợp giống như viên, sau đó hỗn hợp này được cho vào ống thạch anh được phủ cacbon và bịt kín chân không. Sau khi phản ứng ở nhiệt độ phản ứng đặc biệt, ống

này được cho vào nước đá và đập tắt, nhờ đó có thể thu được chất điện phân rắn (thủy tinh).

Nhiệt độ phản ứng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 400 đến 1000°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 800 đến 900°C.

Thời gian phản ứng tốt hơn là từ 0,1 đến 12 giờ, tốt hơn nữa là từ 1 đến 12 giờ.

Nhiệt độ đập tắt sản phẩm phản ứng trên thường là 10°C hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là 0°C hoặc nhỏ hơn. Tốc độ làm mát phản ứng thường là khoảng từ 1 đến 10000 K/giây, tốt hơn là từ 10 đến 10000 K/giây.

(c-2) Phương pháp nghiền cơ học (phương pháp MM)

Phương pháp nghiền cơ học được nêu trong các công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số JP-A-H11-134937, JP-A-2004-348972 và JP-A-2004-348973. Cụ thể là, lượng cụ thể của P_2S_5 , Li_2S và hợp chất chứa nguyên tố halogen được trộn trong máy nghiền, và hỗn hợp thu được được để phản ứng trong khoảng thời gian quy định, nhờ đó thu được chất điện phân rắn (thủy tinh).

Trong phương pháp nghiền cơ học sử dụng các nguyên liệu thô nêu trên, phản ứng có thể được thực hiện ở nhiệt độ trong phòng. Do đó, có ưu điểm là sự phân hủy do nhiệt đối với các nguyên liệu thô hầu như không xảy ra, nhờ đó có thể thu được chất điện phân rắn (thủy tinh) có thành phần như ở thời điểm điều chế.

Phương pháp nghiền cơ học có ưu điểm là chất điện phân rắn (thủy tinh) có thể được nghiền mịn đồng thời với việc điều chế nó.

Trong phương pháp nghiền cơ học, có thể sử dụng nhiều máy nghiền khác nhau như máy nghiền bi quay, máy nghiền bi nhào trộn, máy nghiền cán rung và

máy nghiền bi xoay hoặc các loại tương tự.

Điều kiện đối với phương pháp nghiền cơ học, nếu sử dụng máy nghiền bi xoay, ví dụ, việc xử lý có thể được thực hiện ở tốc độ quay vài chục đến vài trăm vòng/phút trong khoảng thời gian từ 0,5 đến 100 giờ.

Như được mô tả trong công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số JP-A-2010-90003, đối với máy nghiền bi, có thể sử dụng các bi có đường kính khác nhau.

Hơn nữa, như được mô tả trong công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số JP-A-2009-110920 hoặc in JP-A-2009-211950, dung môi hữu cơ được bổ sung vào nguyên liệu thô để tạo huyền phù đặc, và huyền phù đặc này được đem xử lý nghiền cơ học.

Như được mô tả trong công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số JP-A-2010-30889, nhiệt độ trong máy nghiền ở thời điểm xử lý nghiền cơ học có thể được điều chỉnh.

Tốt hơn là nhiệt độ xử lý nguyên liệu thô ở thời điểm xử lý nghiền cơ học là nằm trong khoảng từ 60°C đến 160°C.

(c-3) Phương pháp huyền phù đặc

Phương pháp huyền phù đặc được nêu trong công bố đơn quốc tế số WO2004/093099 và WO2009/047977.

Cụ thể là, bằng cách cho lượng định trước của các hạt P_2S_5 , các hạt Li_2S và halogen trong dung môi hữu cơ phản ứng với nhau trong khoảng thời gian quy định, có thể thu được chất điện phân rắn (thủy tinh).

Tốt hơn là hợp chất chứa halogen được hòa tan trong dung môi hữu cơ, hoặc ở dạng hạt.

Như được mô tả trong công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số JP-A-2010-140893, để thúc đẩy phản ứng, phản ứng có thể được thực hiện trong khi lưu thông huyền phù đặc chứa nguyên liệu thô giữa các bi nghiền và thiết bị phản ứng.

Hơn nữa, như được mô tả trong công bố đơn quốc tế số WO2009/047977, phản ứng có thể được tiến hành một cách hiệu quả bằng cách nghiền với lithi sulfat là nguyên liệu thô.

Ngoài ra, như được mô tả trong đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2010/270191, để gia tăng diện tích bề mặt riêng, nguyên liệu thô lithi sulfua có thể được ngâm trong dung môi phân cực (metanol, dietyl cacbonat, axetonitril) có thông số hòa tan là 9,0 hoặc nhỏ hơn trong thời gian định trước.

Nhiệt độ phản ứng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20°C đến 80°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20°C đến 60°C.

Thời gian phản ứng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 giờ đến 16 giờ, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2 giờ đến 14 giờ.

Lượng dung môi hữu cơ có thể là lượng sao cho nguyên liệu thô là lithi sulfua, lithi pentasulfua và hợp chất chứa halogen trở thành trạng thái dung dịch hoặc huyền phù đặc khi bổ sung dung môi hữu cơ này. Thông thường, lượng các nguyên liệu thô (tổng lượng) tính trên 1 lít dung môi hữu cơ là nằm trong khoảng từ 0,001kg đến 1kg. Lượng nguyên liệu thô tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,005kg đến 0,5kg, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01kg đến 0,3kg.

Mặc dù không có giới hạn cụ thể đối với dung môi hữu cơ nhưng tốt hơn là dùng dung môi hữu cơ không proton.

Đối với dung môi hữu cơ không proton, tốt hơn là có thể sử dụng một

dung môi hoặc hỗn hợp dung môi là dung môi hữu cơ không proton, không phân cực (ví dụ, dung môi hữu cơ trên cơ sở hydroxit cacbon), dung môi không proton, phân cực (ví dụ, hợp chất amit, hợp chất lactam, hợp chất ure, hợp chất lưu huỳnh hữu cơ, hợp chất phospho hữu cơ vòng hoặc chất tương tự).

Có thể sử dụng dung môi hữu cơ trên cơ sở hydrocarbon, hydrocarbon no, hydrocarbon không no hoặc hydrocarbon thơm.

Ví dụ về hydrocarbon no bao gồm hexan, pentan, 2-ethylhexan, heptan, decan và xyclohexan.

Ví dụ về hydrocarbon không no bao gồm hexen, hepten, xyclohexen hoặc chất tương tự.

Ví dụ về hydrocarbon thơm bao gồm toluen, xylen, decalin, 1,2,3,4-tetrahydronaphtalen và chất tương tự.

Trong số này, dung môi được đặc biệt ưu tiên là toluen và xylen.

Đối với nguyên liệu thô của chất điện phân rắn theo sáng chế, có thể sử dụng chất mà tan trong dung môi hữu cơ như phospho tribromua. Nguyên liệu thô này là thích hợp để điều chế được bằng cách sử dụng phương pháp huyền phù đặc.

Ví dụ, mặc dù lithi sulfua không hòa tan được trong dung môi hữu cơ nhưng phospho tribromua lại hòa tan trong dung môi hữu cơ. Do đó, nếu lithi sulfua, phospho pentasulfua và phospho bromua được sử dụng làm các nguyên liệu thô thì khả năng phản ứng được gia tăng so với trường hợp mà tất cả các nguyên liệu thô không hòa tan trong dung môi hữu cơ. Kết quả là, thời gian phản ứng có thể được rút ngắn, nhờ đó có thể thu được chất điện phân rắn (thủy tinh) có độ tinh khiết cao với lượng sản phẩm chưa phản ứng nhỏ.

Tốt hơn là dung môi trên cơ sở hydrocarbon được khử nước. Cụ thể là, tốt hơn nếu lượng nước là 100ppm trọng lượng hoặc nhỏ hơn, đặc biệt tốt hơn nếu lượng nước là 30ppm trọng lượng hoặc nhỏ hơn.

Theo nhu cầu, các dung môi khác có thể được bổ sung vào dung môi trên cơ sở hydrocarbon. Ví dụ cụ thể về các dung môi này bao gồm các keton như axeton và metyl etyl keton, các ete như tetrahydrofuran, các rượu như etanol và butanol, các este như etyl axetat và các hydrocarbon được halogen hóa như diclometan và clobenzen.

(c-4) Phương pháp pha rắn

Phương pháp pha rắn được nêu trong, ví dụ, “H-J, Deiseroth, et. al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 755-758”. Cụ thể là, lượng cụ thể của P_2S_5 , Li_2S và hợp chất chứa halogen được trộn trong máy nghiền, sau đó gia nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 900°C, nhờ đó thu được chất điện phân rắn (thủy tinh).

Điều kiện điều chế như nhiệt độ, thời gian xử lý, và lượng nạp hoặc các yếu tố tương tự của phương pháp chiết nóng chảy, phương pháp nghiền cơ học, phương pháp huyền phù đặc và phương pháp pha rắn có thể được điều chỉnh một cách thích hợp theo thiết bị hoặc yếu tố tương tự.

Đối với phương pháp điều chế chất điện phân rắn (thủy tinh), phương pháp nghiền cơ học, phương pháp huyền phù đặc, hoặc phương pháp pha rắn được ưu tiên. Do khả năng sản xuất với chi phí thấp, phương pháp nghiền cơ học và phương pháp huyền phù đặc được ưu tiên hơn, và đặc biệt ưu tiên là phương pháp huyền phù đặc.

Trong phương pháp bất kỳ trong số phương pháp chiết nóng chảy, phương pháp nghiền cơ học, phương pháp huyền phù đặc và phương pháp pha rắn, thứ tự trộn có thể sao cho thành phần của tiền chất cuối cùng là nằm trong khoảng nêu trên. Ví dụ, nếu phương pháp nghiền cơ học được dùng thì việc nghiền có thể được thực hiện sau khi nghiền toàn bộ Li_2S , P_2S_5 và LiBr ; việc nghiền có thể được thực hiện sau khi nghiền Li_2S và P_2S_5 , sau đó nghiền tiếp sau khi bổ sung LiBr ; việc nghiền có thể được thực hiện sau khi nghiền LiBr và P_2S_5 , sau đó nghiền tiếp sau khi bổ sung Li_2S ; hoặc việc nghiền có thể được thực hiện sau khi nghiền Li_2S và LiBr , sau đó nghiền tiếp sau khi bổ sung P_2S_5 . Cách khác, việc nghiền có thể được thực hiện theo cách sao cho hỗn hợp thu được bằng cách trộn và nghiền Li_2S và LiBr và hỗn hợp thu được bằng cách trộn và nghiền LiBr và P_2S_5 được trộn với nhau, sau đó tiếp tục nghiền.

Ngoài các phương pháp nêu trên, khi việc trộn được thực hiện hai lần hoặc nhiều hơn, hai hoặc nhiều phương pháp khác nhau có thể được sử dụng kết hợp. Ví dụ, việc xử lý có thể được thực hiện theo cách như sau, sau khi nghiền cơ học Li_2S và P_2S_5 , LiBr được trộn vào, và thực hiện xử lý tiếp bằng phương pháp pha rắn. Cách khác, sản phẩm thu được bằng cách xử lý Li_2S và P_2S_5 bằng phương pháp pha rắn và sản phẩm thu được bằng cách xử lý P_2S_5 và LiBr bằng phương pháp chiết nóng chảy được trộn với nhau, và hỗn hợp thu được được xử lý bằng phương pháp huyền phù đặc, nhờ đó thu được chất điện phân rắn (thủy tinh).

Nếu chất điện phân rắn thứ nhất có đỉnh trong vùng đỉnh thứ nhất trong phổ ^{31}P -NMR thì tốt hơn là chất điện phân rắn (thủy tinh) không có đỉnh trong

vùng đỉnh thứ nhất trong phổ ^{31}P -NMR và đỉnh xuất hiện bằng việc xử lý nhiệt nêu dưới đây.

(2) Điều chế chất điện phân rắn tinh thể (gồm thủy tinh)

Chất điện phân rắn tinh thể (gồm thủy tinh) thu được bằng cách xử lý nhiệt chất điện phân rắn (thủy tinh) (thủy tinh sulfua). Tốt hơn là việc xử lý nhiệt được thực hiện ở điểm sương -40°C hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là ở điểm sương -60°C hoặc nhỏ hơn.

Áp suất tại thời điểm gia nhiệt có thể là áp suất thường hoặc áp suất giảm.

Khí quyển có thể là không khí hoặc khí trơ.

Hơn nữa, như được nêu trong công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số JP-A-2010-186744, việc gia nhiệt có thể được thực hiện trong dung môi.

Tốt hơn là nhiệt độ gia nhiệt bằng hoặc cao hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) của chất điện phân rắn (thủy tinh) và nhiệt độ kết tinh (T_c) của chất điện phân rắn $+ 100^{\circ}\text{C}$ hoặc nhỏ hơn. Nếu nhiệt độ gia nhiệt nhỏ hơn T_g của chất điện phân rắn (thủy tinh) thì thời gian điều chế có thể là khá dài. Mặt khác, nếu nhiệt độ gia nhiệt vượt quá ($T_c + 100^{\circ}\text{C}$) thì chất điện phân rắn thu được (gồm thủy tinh) có thể chứa tạp chất dẫn đến độ dẫn ion giảm.

Nhiệt độ gia nhiệt tốt hơn nữa là ($T_g + 5^{\circ}\text{C}$) hoặc lớn hơn và ($T_g + 90^{\circ}\text{C}$) hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là ($T_g + 10^{\circ}\text{C}$) hoặc lớn hơn và ($T_c + 80^{\circ}\text{C}$) hoặc nhỏ hơn.

Ví dụ, nhiệt độ gia nhiệt là nằm trong khoảng từ 150°C đến 360°C , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 160°C đến 350°C , tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 180°C đến 310°C , tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 180°C đến 290°C , và đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 190°C đến 270°C .

Nếu hai đỉnh xuất hiện trong phép đo tính chất nhiệt thì nhiệt độ đỉnh ở phía nhiệt độ thấp được gọi là T_c , và tốt hơn là việc xử lý nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ T_c ở phía nhiệt độ thấp và đỉnh kết tinh thứ hai (T_{c2}) ở phía nhiệt độ cao.

Nhiệt độ kết tinh (đỉnh) có thể được xác định bằng phương pháp đo nhiệt trọng-nhiệt vi phân hoặc phương pháp tương tự, như nêu trên.

Trong khi đó, nhiệt độ kết tinh hoặc yếu tố tương tự có thể thay đổi bằng tốc độ gia nhiệt hoặc yếu tố tương tự, T_c được đo bằng tốc độ gần với tốc độ gia nhiệt tại thời điểm xử lý nhiệt là cần thiết để sử dụng làm chuẩn. Do đó, khi việc xử lý được thực hiện ở tốc độ gia nhiệt khác với tốc độ gia nhiệt nêu trong ví dụ, mặc dù nhiệt độ xử lý nhiệt tối ưu thay đổi, nhưng tốt hơn là thực hiện xử lý nhiệt ở các điều kiện nêu trên với T_c được đo bằng tốc độ gia nhiệt để xử lý nhiệt được tính làm chuẩn.

Thời gian gia nhiệt là nằm trong khoảng từ 0,005 phút đến 10 giờ, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,005 phút đến 5 giờ, và đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 phút đến 3 giờ. Nếu thời gian gia nhiệt ngắn hơn 0,005 phút, thì chất điện phân theo sáng chế chứa lượng lớn chất điện phân rắn (thủy tinh), do đó dẫn đến việc giảm độ dẫn ion. Nếu thời gian gia nhiệt vượt quá 10 giờ thì tạp chất hoặc chất tương tự có thể được sinh ra trong chất điện phân rắn tinh thể, dẫn đến việc giảm độ dẫn ion.

Không có giới hạn cụ thể đối với phương pháp gia nhiệt. Việc gia nhiệt có thể được thực hiện chậm hoặc nhanh đến nhiệt độ quy định.

2. Phương pháp điều chế thứ hai

Phương pháp điều chế thứ hai là phương pháp trong đó hợp chất halogen được bổ sung thêm vào chất điện phân rắn (thủy tinh) thu được bằng phương pháp điều chế thứ nhất nêu trên, và sản phẩm thu được được gia nhiệt ở nhiệt độ quy định trong thời gian quy định.

Tốt hơn là chất điện phân rắn (thủy tinh) và hợp chất halogen được trộn bằng phương pháp xử lý nghiền cơ học hoặc phương pháp tương tự. Phương pháp điều chế chất điện phân rắn (thủy tinh), thời gian gia nhiệt nguyên liệu thu được bằng cách bổ sung hợp chất halogen vào chất điện phân rắn (thủy tinh), nhiệt độ gia nhiệt hoặc các yếu tố tương tự là giống như đối với phương pháp điều chế thứ nhất, và chi tiết về chúng được bỏ qua.

Đối với hợp chất halogen, hợp chất chứa nguyên tố halogen như trong trường hợp phương pháp điều chế thứ nhất nêu trên có thể được sử dụng.

Phương pháp điều chế thứ hai, tổng lượng hợp chất chứa nguyên tố halogen được sử dụng làm nguyên liệu thô của chất điện phân rắn (thủy tinh) và lượng hợp chất halogen được trộn với chất điện phân rắn (thủy tinh) là giống như lượng hợp chất chứa nguyên tố halogen được sử dụng làm chất điện phân rắn (thủy tinh) trong phương pháp điều chế thứ nhất. Tỷ lệ giữa lượng hợp chất chứa nguyên tố halogen làm nguyên liệu thô cho chất điện phân rắn (thủy tinh) và hợp chất halogen được trộn với chất điện phân rắn (thủy tinh) không bị giới hạn cụ thể.

3. Phương pháp điều chế thứ ba

Trong phương pháp điều chế thứ ba, bằng cách gia nhiệt tiền chất của chất điện phân 1 và hợp chất chứa nguyên tố halogen ở nhiệt độ quy định trong thời gian quy định, thu được chất điện phân rắn.

Tốt hơn là tiền chất của chất điện phân 1 không có đỉnh ở vùng nằm trong khoảng từ 75,0ppm đến 80,0ppm (vùng đỉnh thứ nhất) trong phổ ^{31}P -NMR, và là hợp chất thỏa mãn công thức (F) dưới đây:



Trong công thức (F), M, a, b, c và d là như được xác định trong công thức (A).

Tốt hơn là tiền chất của chất điện phân 1 có đỉnh trong vùng nằm trong khoảng từ 81,0ppm đến 85,0ppm trong phổ ^{31}P -NMR.

Phương pháp điều chế thứ ba khác với phương pháp điều chế thứ nhất ở chỗ tiền chất của chất điện phân 1 được điều chế bằng cách không bổ sung hợp chất chứa nguyên tố halogen vào nguyên liệu thô của chất điện phân rắn (thủy tinh) và ở chỗ tiền chất của chất điện phân 1 và hợp chất chứa nguyên tố halogen được trộn với nhau, sau đó bằng cách gia nhiệt ở nhiệt độ quy định trong thời gian quy định.

Nghĩa là, phương pháp điều chế thứ ba là giống như phương pháp điều chế thứ nhất, ngoại trừ việc tiền chất của chất điện phân 1 [chất điện phân rắn (thủy tinh)] được điều chế bằng cách chỉ sử dụng nguyên liệu thô a và hỗn hợp của tiền chất của chất điện phân 1 và hợp chất chứa nguyên tố halogen được gia nhiệt ở nhiệt độ quy định trong thời gian quy định. Do đó, nguyên liệu thô a, hợp chất chứa nguyên tố halogen, phương pháp điều chế tiền chất của chất điện phân 1 và điều kiện điều chế của chất điện phân rắn là giống như trong phương pháp điều chế thứ nhất nêu trên. Do đó, việc giải thích về chúng được bỏ qua.

Nếu nguyên liệu thô a của tiền chất của chất điện phân 1 là lithi sulfua và phospho pentasulfua, thì tỷ lệ (tỷ lệ mol) của lithi sulfua và phospho pentasulfua

là nằm trong khoảng từ 60:40 đến 90:10, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 65:35 đến 85:15 hoặc nằm trong khoảng từ 70:30 đến 90:10, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 67:33 đến 83:17 hoặc nằm trong khoảng từ 72:28 đến 88:12, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 67:33 đến 80:20 hoặc nằm trong khoảng từ 74:26 đến 86:14. Đặc tốt hơn nữa là tỷ lệ mol này nằm trong khoảng từ 70:30 đến 80:20 hoặc nằm trong khoảng từ 75:25 đến 85:15. Tốt nhất là, tỷ lệ này nằm trong khoảng từ 72:28 đến 78:22 hoặc nằm trong khoảng từ 77:23 đến 83:17.

Tỷ lệ giữa lượng tiền chất của chất điện phân 1 và lượng hợp chất chứa nguyên tố halogen (tỷ lệ mol) là nằm trong khoảng từ 50:50 đến 99:1, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 55:45 đến 95:5, và đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60:40 đến 90:10. Tốt hơn là tiền chất của chất điện phân 1 và hợp chất chứa nguyên tố halogen được xử lý nhiệt sau khi trộn bằng phương pháp nghiền cơ học hoặc phương pháp tương tự.

Tỷ lệ (tỷ lệ mol) giữa tiền chất của chất điện phân 1 và hợp chất chứa nguyên tố halogen tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50:50 đến 99:1, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 55:45 đến 97:3 hoặc nằm trong khoảng từ 70:30 đến 98:2, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 60:40 đến 96:4 hoặc nằm trong khoảng từ 80:10 đến 98:2, và đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 70:30 đến 96:4 hoặc nằm trong khoảng từ 80:20 đến 98:2. Tốt hơn là tiền chất của chất điện phân 1 và hợp chất chứa nguyên tố halogen được xử lý nhiệt sau khi trộn bằng phương pháp nghiền cơ học hoặc phương pháp tương tự.

Vì nó hầu như không bị thủy phân và có độ dẫn ion cao nên chất điện phân rắn theo sáng chế thích hợp làm chất liệu cấu tạo của ắc quy như lớp chất điện phân rắn hoặc chất tương tự.

Chất điện phân rắn theo sáng chế có thể được sử dụng như là vật liệu chứa chất điện phân sau khi trộn với chất kết dính, chất hoạt động catôt, chất hoạt động anôt, chất trợ dẫn, hoặc hợp chất chứa nguyên tố halogen hoặc dung môi hữu cơ hoặc chất tương tự là giống như các chất trong phương pháp điều chế nêu trên. Vật liệu chứa chất điện phân được sử dụng làm vật liệu cấu tạo của ắc quy như catôt, lớp điện phân và catôt hoặc vật liệu tương tự, và làm vật liệu cho bộ phận (lớp) cấu thành ắc quy.

Cần nói rằng vật liệu chứa chất điện phân theo sáng chế chứa chất điện phân rắn theo sáng chế. Dưới đây sẽ giải thích các ví dụ về các vật liệu cấu tạo khác.

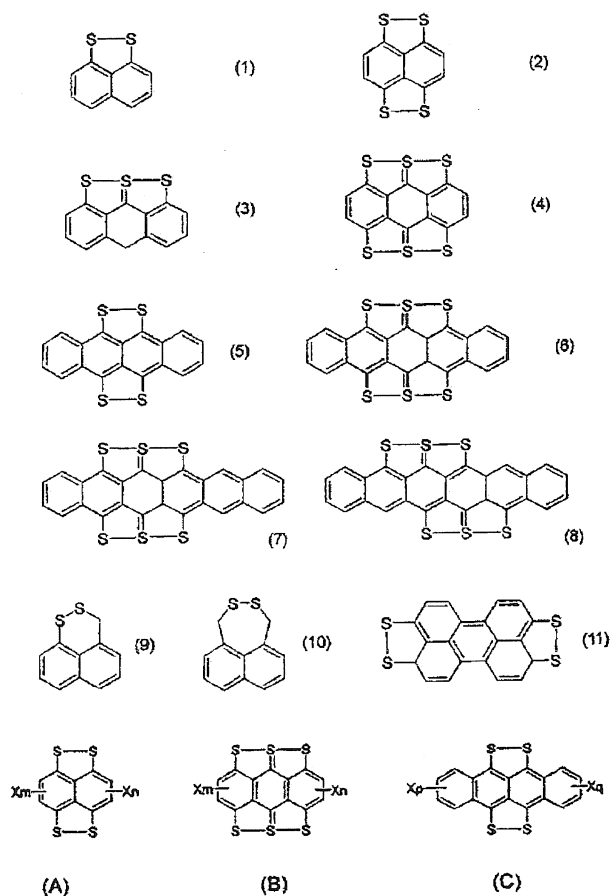
Đối với chất kết dính, nhựa chứa flo như polytetrafluetylen (PTFE), polyvinyliden florua (PVdF) và cao su flo, nhựa nhiệt dẻo như polypropylen và polyetylen, monome etylen-propylen-dien (EPDM), EPDM sulfonat hóa, cao su butyl tự nhiên (NBR) hoặc chất tương tự có thể được dùng riêng rẽ hoặc dưới dạng hỗn hợp của hai hoặc nhiều chất. Ngoài ra, chất kết dính trên cơ sở xenluloza như chất kết dính trên cơ sở nước, thể phân tán nước của cao su styren-butadien (SBR) hoặc chất tương tự cũng có thể được sử dụng.

Đối với chất hoạt động catôt, có thể sử dụng vật liệu bất kỳ mà trong đó các ion lithi có thể chèn vào được hoặc từ đó có thể loại bỏ các ion lithi hoặc vật liệu đã biết làm chất hoạt động catôt đã biết trong lĩnh vực ắc quy.

Ví dụ, các oxit như V_2O_5 , $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ (ở đây, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $LiNi_{1-Y}Co_YO_2$, $LiCo_{1-Y}Mn_YO_2$, $LiNi_{1-Y}Mn_YO_2$ (ở đây, $0 \leq Y < 1$), $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $LiMn_{2-Z}Ni_ZO_4$, $LiMn_{2-Z}Co_ZO_4$ (ở đây, $0 < Z < 2$), $LiCoPO_4$,

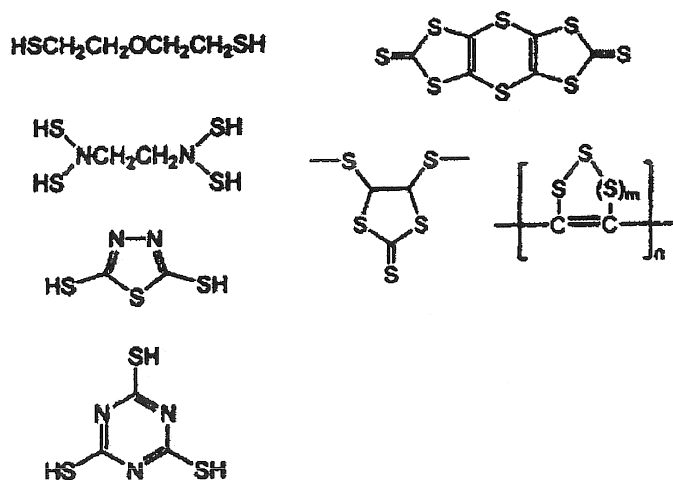
LiFePO_4 , bismut oxit (Bi_2O_3), axit bismut chì ($\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$), đồng oxit (CuO), vanadi oxit (V_6O_{13}), Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, Li_xFePO_4 , Li_xCoPO_4 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ hoặc các chất tương tự có thể được sử dụng. Để làm chất hoạt động anốt ngoài các chất nêu trên, để làm chất anốt trên cơ sở sulfua, có thể sử dụng, ví dụ, lưu huỳnh ở dạng đơn giản (S), titani sulfua (TiS_2), molypden sulfua (MoS_2), sắt sulfua (FeS , FeS_2), đồng sulfua (CuS), niken sulfua (Ni_3S_2), lithi sulfua (Li_2S), hợp chất disulfua hữu cơ, hợp chất cacbon disulfua và lưu huỳnh hoặc chất tương tự. Tốt hơn là có thể sử dụng S và Li_2S có điện dung lý thuyết cao.

Hợp chất disulfua hữu cơ và hợp chất cacbon sulfua sẽ được minh họa dưới đây.



Trong các công thức từ (A) đến (C), X độc lập là nhóm thế, n và m độc lập là 1 hoặc 2, và p và q độc lập là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 4.

Trong công thức (D), Z độc lập là -S- hoặc -NH-, và n là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 300 là chu kỳ lặp lại.



Để làm chất hoạt động anốt, có thể sử dụng vật liệu trong đó có thể chèn ion lithi vào và từ đó có thể loại bỏ ion lithi và vật liệu đã biết trong lĩnh vực acquy làm chất hoạt động anốt.

Ví dụ về vật liệu cacbon là, cụ thể, graphit nhân tạo, sợi cacbon graphit, điện cực than nhựa, cacbon phát triển bằng hơi nhiệt phân (pyrolytic vapor-grown carbon), cốc, các vi giọt mesocarbon (mesocarbon microbeads: MCMB), điện cực than-nhựa rượu furfuryl, polyacen, sợi cacbon trên cơ sở hắc ín, sợi cacbon phát triển bằng hơi (vapor-grown carbon fibers), cacbon graphit tự nhiên và cacbon không thể graphit hóa hoặc vật liệu tương tự. Hỗn hợp của chúng có thể được sử dụng. Graphit nhân tạo là được ưu tiên.

Hơn nữa, bản thân kim loại như lithi kim loại, indi kim loại, nhôm kim loại, silic kim loại hoặc các chất tương tự hoặc các hợp kim với các nguyên tố khác hoặc các hợp chất có thể được sử dụng làm vật liệu anốt. Trong số đó, silic, thiếc và lithi kim loại có điện dung lý thuyết cao là được ưu tiên.

Cần phải nói rằng chất trợ dẫn có độ dẫn. Tốt hơn là độ dẫn này bằng $1 \times 10^3 \text{ S/cm}$ hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là $1 \times 10^5 \text{ S/cm}$ hoặc lớn hơn.

Để làm chất trợ dẫn, có thể sử dụng vật liệu được chọn từ vật liệu cacbon, bột kim loại và hợp chất kim loại hoặc hỗn hợp của các vật liệu này.

Ví dụ cụ thể về chất trợ dẫn bao gồm vật liệu chứa ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm cacbon, niken, đồng, nhôm, indi, bạc, coban, magie, lithi, crom, vàng, ruteni, platin, beryli, iridi, molybden, niobi, osmi, rodi, vonfram và kẽm. Tốt hơn nữa là, sử dụng kim loại dạng đơn giản, hỗn hợp hoặc hợp chất chứa cacbon dạng đơn giản có độ dẫn cao, cacbon, niken, đồng, bạc, coban, magie, lithi, ruteni, vàng, platin, niobi, osmi hoặc rodi.

Ví dụ cụ thể về vật liệu cacbon là cacbon đen như muội ketjen (ketjen black), muội axetylen, muội denka (denka black), muội bồ hóng nhiệt, bồ hóng máng, graphit, sợi cacbon và cacbon hoạt tính hoặc vật liệu tương tự. Các chất này có thể được dùng một mình hoặc kết hợp của hai hoặc nhiều chất.

Trong số này, muội axetylen, muội denka và muội ketjen có độ dẫn electron cao là được ưu tiên.

Chất điện phân (tám) theo sáng chế chứa ít nhất một trong số chất điện phân rắn nêu trên theo sáng chế và vật liệu điện phân chứa chất này. Ngoài chất điện phân rắn theo sáng chế, theo sáng chế, có thể chứa thêm chất kết dính như nêu trên. Lớp điện phân theo sáng chế có thể chứa các chất điện phân khác.

Để làm các chất điện phân khác, có thể sử dụng chất điện phân rắn trên cơ sở polyme, chất điện phân rắn trên cơ sở oxit hoặc tiền chất của chất điện phân 1 nêu trên.

Không có giới hạn cụ thể đối với chất điện phân trên cơ sở polyme. Ví dụ, như được mô tả trong công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật số JP-A-2010-262860, có thể sử dụng các vật liệu mà có thể dùng làm chất điện phân polyme như nhựa

flo, polyetylen oxit, polyacrylnitril, polyacrylat hoặc các dẫn xuất của nó, các copolyme hoặc các chất tương tự.

Để làm nhựa flo, có thể sử dụng các chất bao gồm, ví dụ, vinyliden florua (VdF), hexafluoropropylen (HFP), tetrafluetylen (TFE) hoặc dẫn xuất của chúng làm các đơn vị cấu trúc. Cụ thể là, các homopolyme như vinyliden polyfluorua (PVdF), polyhexafluoropropylen (PHFP), polytetrafluetylen (PTFE), copolyme hai thành phần hoặc copolyme ba thành phần như copolyme của VdF và HFP (dưới đây các copolyme này có thể được gọi là “P(VdF-HFP)”).

Để làm chất điện phân oxit trên cơ sở oxit, có thể sử dụng LiN, các LISICON, các Thio-LISICON và các tinh thể có cấu trúc Perovskites như $\text{La}_{0,55}\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_3$, $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ có cấu trúc NASICON, và các chất điện phân thu được bằng cách kết tinh các chất này.

Lớp điện phân theo phương án khác của sáng chế là lớp điện phân được điều chế bằng cách sử dụng chất điện phân rắn hoặc vật liệu chứa chất điện phân theo sáng chế.

Lớp điện phân có thể được điều chế bằng cách sử dụng huyền phù đặc chứa chất điện phân rắn theo sáng chế, chất kết dính và dung môi hoặc có thể tạo ra bằng cách in lưới tinh điện bằng cách sử dụng các chất điện phân rắn cụ thể.

Lớp điện phân theo sáng chế tốt hơn là ở dạng lớp cấu tạo của ắc quy.

Theo phương án thứ nhất của ắc quy theo sáng chế, ít nhất một trong số lớp catốt, lớp điện phân và lớp anốt chứa chất điện phân rắn theo sáng chế. Mỗi lớp có thể được điều chế bằng phương pháp đã biết.

Nếu lớp catốt, lớp anốt hoặc lớp điện phân được điều chế bằng cách sử dụng tiền chất của chất điện phân nêu trên thì có thể tạo ra ắc quy theo sáng chế

bằng cách tạo thành lớp sử dụng tiền chất của chất điện phân, sau đó gia nhiệt ở điều kiện gia nhiệt quy định nêu trên.

Tốt hơn là, lớp catôt chứa chất hoạt động catôt, chất điện phân và chất trợ dẫn. Hơn nữa, nó có thể chứa chất kết dính. Ví dụ cụ thể về lớp catôt là giống như các lớp catôt đối với vật liệu chứa chất điện phân nêu trên.

Trong lớp catôt, tỷ lệ giữa chất hoạt động catôt, chất điện phân và the chất trợ dẫn hoặc chất tương tự là không bị giới hạn một cách đặc biệt, và có thể sử dụng tỷ lệ đã biết.

Tốt hơn là, lớp catôt này có độ dày nằm trong khoảng từ 0,01mm đến 10mm.

Lớp catôt có thể được điều chế bằng phương pháp đã biết. Ví dụ, nó có thể được điều chế bằng phương pháp phủ, phương pháp tĩnh điện (phương pháp phun tĩnh điện, phương pháp màn tĩnh điện hoặc phương pháp tương tự).

Tốt hơn là, lớp anôt chứa chất hoạt động anôt, chất điện phân và chất trợ dẫn. Hơn nữa, lớp anôt có thể chứa chất kết dính. Ví dụ cụ thể về lớp anôt này là giống như ví dụ về vật liệu chứa chất điện phân nêu trên. Phương pháp điều chế hoặc độ dày là giống như trong trường hợp catôt.

Lớp điện phân chứa chất điện phân và có thể còn chứa chất kết dính. Ví dụ cụ thể về lớp điện phân này là giống như ví dụ về vật liệu chứa chất điện phân nêu trên.

Tốt hơn là, chất điện phân rắn của lớp điện phân được ngưng tụ. Ở đây, “ngưng tụ” có nghĩa là một phần các hạt chất điện phân rắn được hòa tan và phần hòa tan này được kết hợp với các hạt chất điện phân rắn khác.

Lớp điện phân có thể ở dạng tấm chất điện phân rắn. Nó có thể bao gồm

trường hợp trong đó một phần hoặc toàn bộ các hạt chất điện phân rắn được hòa tan để tạo thành dạng tấm.

Tốt hơn là độ dày của lớp điện phân là nằm trong khoảng từ 0,001mm đến 1mm.

Vì chất điện phân và chất kết dính là giống như đối với lớp catôt nên phần giải thích về chúng được bỏ qua.

Trong ắc quy theo sáng chế, ngoài lớp catôt, lớp điện phân và lớp anôt, tốt hơn là bộ gom dòng cũng được sử dụng. Để làm bộ gom dòng, có thể sử dụng bộ gom đã biết. Ví dụ, có thể sử dụng lớp thu được bằng cách phủ chất mà phản ứng với chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua, như Au, Pt, Al, Ti hoặc Cu, với Au hoặc chất tương tự.

Trong ắc quy theo phương án thứ hai của sáng chế, ít nhất một trong số lớp catôt, lớp điện phân và lớp anôt được điều chế bằng cách sử dụng ít nhất một trong số chất điện phân rắn và vật liệu chứa chất điện phân theo sáng chế.

Theo phương án này, cần phải nói rằng ít nhất một trong số lớp catôt, lớp điện phân và lớp anôt được điều chế bằng cách sử dụng chất điện phân rắn hoặc vật liệu chứa chất điện phân theo sáng chế. Các cấu hình khác là giống như các cấu hình đối với phương án thứ nhất nêu trên.

Dưới đây, đối với ắc quy theo sáng chế, mô tả ví dụ trong đó sử dụng chủ yếu là chất điện phân trên cơ sở lithi. Sáng chế không chỉ giới hạn ở ắc quy ion lithi. Ví dụ, có thể sử dụng chất điện phân trên cơ sở kim loại kiềm (natri hoặc chất tương tự), chất điện phân cation hóa trị hai (magie hoặc chất tương tự) hoặc chất điện phân tương tự. Trong các trường hợp này, có thể có được tác dụng có lợi của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được giải thích chi tiết hơn liên quan đến các ví dụ. Phương pháp đo mẫu là như sau.

(1) Đo phổ ^{31}P -NMR

Việc đo được thực hiện ở nhiệt độ trong phòng với đầu dò 5mm CP/MAS được gắn kèm với thiết bị đo NMR JNM-CMXP 302 do JEOL Ltd. sản xuất. Phổ ^{31}P -NMR được đo bằng phương pháp xung đơn (xung 90° , $4\mu\text{s}$, tần số quay góc chỉ thị: 8,6kHz).

Biến đổi hóa học được xác định bằng cách sử dụng amoni hydrophosphat làm ngoại chuẩn (1,3ppm). Khoảng đo là từ 0ppm đến 150ppm.

(2) Độ dẫn ion (σ)

Mẫu được tạo thành hình dạng có mặt cắt ngang có đường kính 10mm (thiết diện cắt ngang $S = 0,785 \text{ cm}^2$), và độ cao (L) nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,3cm. Các đầu điện cực lần lượt được gắn với mặt trên và mặt dưới của mẫu thu được, và độ dẫn ion được đo bằng phương pháp trở kháng dòng xoay chiều (khoảng tần số từ 5MHz đến 0,5Hz, biên độ: 10mV) để thu được đồ thị. Phần thực Z' (Ω) của điểm tại đó $-Z''$ (Ω) là nhỏ nhất gần với đầu phải của cung tròn quan sát thấy trong vùng tần số cao được đặt cho điện trở khối R (Ω) của chất điện phân. Với điện trở khối, độ dẫn ion σ (S/cm) được tính theo công thức sau.

$$R = \rho(L/S)$$

$$\sigma = 1/\rho$$

Trong sáng chế, này, việc đo được thực hiện với khoảng cách dây dẫn là khoảng 60cm.

(3) Trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua (ppm)

Sử dụng thiết bị đo được thể hiện trên FIG.2

Mẫu để đo được nghiền một cách thích hợp bằng cách dùng cối nghiền trong hộp găng tay trong môi trường nitơ trong đó điểm sương -80°C . 0,1g mẫu được nghiền được cho vào bình Schlenk dung tích 100ml.

Tiếp theo, không khí đã được cho đi qua nước (không khí ướt) được lưu thông trong bình Schlenk ở tốc độ 500ml/phút. Nhiệt độ của không khí ướt là 25°C , và độ ẩm của không khí là từ 80 đến 90%.

Khí được giải phóng ra khỏi bình Schlenk giữa thời điểm 1 phút và 1 phút 45 giây sau khi bắt đầu lưu thông được thu gom để thu được mẫu khí thứ nhất. Nồng độ hydro sulfua của mẫu khí được tính bằng cách xác định lượng lưu huỳnh trong đó bằng phương pháp huỳnh quang tử ngoại sử dụng thiết bị TS-100 (do Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd sản xuất). Trong khi đó, mẫu khí được phân tích định tính bằng cách sắc ký khí sử dụng thiết bị Agilent 6890 (được trang bị bộ cảm biến chọn lọc lưu huỳnh (SIEVERS355)). Kết quả là, lượng lưu huỳnh là 99% hoặc lớn hơn được xác nhận là khí hydro sulfua.

Đối với các khí giải phóng khỏi bình Schlenk ở thời điểm giữa 5 phút và 5 phút 45 giây sau khi bắt đầu lưu thông, giữa 10 phút và 10 phút 45 giây sau khi bắt đầu lưu thông, giữa 20 phút và 20 phút 45 giây sau khi bắt đầu lưu thông và giữa 60 phút và 60 phút 45 giây sau khi bắt đầu lưu thông, việc đo được thực hiện như trong trường hợp mẫu khí thứ nhất.

Trị số trung bình (ppm) của nồng độ hydro sulfua được xác định từ các nồng độ hydro sulfua và thời gian đo.

Ví dụ điều chế 1 [Điều chế Lithi Sulfua (Li_2S)]

Việc điều chế và tinh chế lithi sulfua được thực hiện theo cách giống như

trong các ví dụ được mô tả trong công bố đơn quốc tế số WO2005/040039A1. Cụ thể là, nó được thực hiện như được mô tả dưới đây.

(1) Điều chế Lithi Sulfua

Nạp 3326,4g (33,6mol) N-metyl-2-pyrrolidon (NMP) và 287,4g (12mol) lithi hydroxit vào nồi hấp dung tích 10 lít có gắn cánh khuấy, và gia nhiệt đến 130°C ở tốc độ 300 vòng/phút. Sau khi gia nhiệt, hydro sulfua được thổi vào dung dịch thu được với tốc độ cấp là 3l/phút trong 2 giờ.

Sau đó, chất lỏng phản ứng này được gia nhiệt (200cc/phút) trong dòng nitor để một phần hydro sulfua phản ứng được loại lưu huỳnh bằng hydro. Khi tăng nhiệt độ, nước tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ do phản ứng của hydro sulfua nêu trên và lithi hydroxit bắt đầu bay hơi. Nước bay hơi được ngưng tụ bằng cách sử dụng bình ngưng và được loại bỏ ra khỏi hệ thống. Vì nhiệt độ của dung dịch phản ứng tăng trong khi nước được cất ra khỏi hệ thống nên việc gia nhiệt được dừng lại ở thời điểm khi nhiệt độ đạt đến 180°C để duy trì nhiệt độ nhất định. Sau khi hoàn thành việc loại lưu huỳnh bằng hydro (khoảng 80 phút), phản ứng được kết thúc để thu lithi sulfua.

(2) Tinh chế Lithi Sulfua

Sau khi tiến hành gạn NMP trong 500ml dung dịch phản ứng dạng huyền phù đặc (huyền phù đặc NMP-lithi sulfua) thu được trong phần (1) nêu trên, bổ sung 100mL NMP đã khử nước vào đó. Sau đó hỗn hợp được khuấy ở 105°C trong khoảng một giờ. Trong điều kiện duy trì nhiệt độ, gạn NMP. Tiếp theo, bổ sung 100mL NMP vào và khuấy ở 105°C trong khoảng một giờ, và gạn NMP trong điều kiện duy trì nhiệt độ. Các thao tác giống nhau này được lặp lại tổng cộng 4 lần. Sau khi hoàn thành việc gạn, lithi sulfua được làm khô ở 230°C (đây

là nhiệt độ cao hơn nhiệt độ sôi của NMP) trong dòng khí nitơ và ở áp suất thường trong 3 giờ. Lượng tạp chất chứa trong lithi sulfua thu được được xác định.

Lượng lưu huỳnh oxit của lithi sulfit (Li_2SO_3), lithi sulfat (Li_2SO_4) và muối dilithi của axit thiosulfuric ($\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$), và muối lithi của axit N-metyaminobutyric (LMAB) được định lượng bằng cách sắc ký ion. Kết quả là, tổng lượng lưu huỳnh oxit là 0,13% trọng lượng, và lượng LMAB là 0,07% trọng lượng.

Ví dụ điều chế 2 [Tiền chất của chất điện phân (Thủy tinh trên cơ sở sulfua: $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=75/25$): Phương pháp nghiền cơ học]

Tiền chất của chất điện phân (thủy tinh trên cơ sở sulfua) được điều chế bằng cách sử dụng lithi sulfua mà đã được điều chế trong ví dụ điều chế 1 theo phương pháp được mô tả trong ví dụ 1 trong công bố đơn quốc tế số WO07/066539.

Cụ thể là, 0,383g (0,00833mol) lithi sulfua mà đã được điều chế trong ví dụ điều chế 1 và 0,618g (0,00278mol) phospho pentasulfua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất) được trộn kỹ với nhau. Bột hỗn hợp, 10 bi ziricon oxit và máy nghiền bi xoay (P-7, do Fritsch sản xuất) được cho vào bình nhôm oxit. Bình này được đậy kín hoàn toàn và được nạp khí nitơ, do đó đạt được khí quyển nitơ.

Trong vài chục phút đầu, lithi sulfua và phospho pentasulfua được trộn kỹ với máy nghiền bi xoay được quay ở tốc độ thấp (100 vòng/phút). Sau đó, tốc độ quay của máy nghiền bi xoay được tăng lên từ từ đến 370 vòng/phút. Việc nghiền cơ học được thực hiện trong 20 giờ ở tốc độ quay máy nghiền bi xoay là 370 vòng/phút để thu được bột màu trắng-vàng. Bột thu được này được đánh giá bằng

cách đo tia X. Kết quả là, bột được xác nhận là đã trải qua sự thủy tinh hóa (thủy tinh sulfua). Trong phép đo ^{31}P -NMR, đỉnh chính xuất hiện ở 83,0ppm.

Độ dẫn ion là $1,3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$. Trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua là 20,2ppm.

Bảng 1 thể hiện kết quả của phép đo ^{31}P -NMR, độ dẫn ion σ , và trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua của mẫu thu được. Bảng 2 thể hiện nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) và nhiệt độ kết tinh (T_c).

Ở đây, nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) và nhiệt độ kết tinh (T_c) được đo bằng cách sử dụng phép đo nhiệt lượng quét vi phân (thiết bị Diamond DSC do PerkinElmer Inc. sản xuất) ở tốc độ 10°C/phút .

Ví dụ điều chế 3 [Tiền chất của chất điện phân (Thủy tinh trên cơ sở sulfua: $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=70/30$): Phương pháp nghiền cơ học]

Thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được theo cách giống như trong ví dụ điều chế 2, ngoại trừ việc lượng lithi sulfua được dùng là 0,325g (0,00707mol), và lượng phospho pentasulfua được dùng là 0,675g (0,00303 mol). Bảng 1 thể hiện kết quả của phép đo ^{31}P -NMR, độ dẫn ion σ , và trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua của mẫu thu được. T_g và T_c được thể hiện trên bảng 2.

Ví dụ 1 [Chất điện phân rắn (Thủy tinh trên cơ sở sulfua: $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiI}=63/21/16$): Phương pháp nghiền cơ học]

Thủy tinh trên cơ sở sulfua (chất điện phân rắn) thu được theo cách giống như cách nêu trong ví dụ điều chế 2, ngoại trừ việc 0,781g thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được trong ví dụ điều chế 2 và 0,221g lithi iodua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất) được dùng làm nguyên liệu thô. Bảng 1 thể hiện kết quả của phép đo ^{31}P -NMR, độ dẫn ion σ , và trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua của

mẫu thu được. Tg và Tc được thể hiện trên bảng 2.

Ví dụ 2 [Chất điện phân rắn (Thủy tinh trên cơ sở sulfua: $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiI}=63/21/16$): Phương pháp nghiền cơ học]

Thủy tinh trên cơ sở sulfua (chất điện phân rắn) thu được theo cách giống như cách nêu trong ví dụ điều chế 2, ngoại trừ việc 0,299g (0,0065mol) lithi sulfua, 0,482g (0,00217mol) phospho pentasulfua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất) và 0,221g (0,00165mol) lithi iodua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất) được dùng làm nguyên liệu thô. Bảng 1 thể hiện kết quả của phép đo ^{31}P -NMR, độ dẫn ion σ , và trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua của mẫu thu được. Bảng 2 thể hiện Tg, Tc và Tc2.

Ví dụ 3 [Chất điện phân rắn (Thủy tinh trên cơ sở sulfua: $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiI}=52/17/31$): Phương pháp nghiền cơ học]

Thủy tinh trên cơ sở sulfua (chất điện phân rắn) thu được theo cách giống như cách nêu trong ví dụ điều chế 2, ngoại trừ việc 0,600g thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được trong ví dụ điều chế 2 và 0,400g lithi iodua được sử dụng làm nguyên liệu thô. Bảng 1 thể hiện kết quả của phép đo ^{31}P -NMR, độ dẫn ion σ , và trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua của mẫu thu được. Bảng 2 thể hiện Tg, Tc và Tc2.

Ví dụ 4

Nạp 0,5g chất điện phân rắn (thủy tinh trên cơ sở sulfua) thu được ở ví dụ 1 vào vật chứa làm từ SUS, và vật chứa này được để trong lò đã được điều chỉnh để có nhiệt độ là 210°C . Sau khi để yên trong 2 giờ, vật chứa này được làm nguội bằng không khí để thu được chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua. Trong phép đo ^{31}P -NMR, các đỉnh xuất hiện ở 90ppm và 77ppm và tỷ số cường độ (I_2/I_1) là 2,5.

Mặc dù các đỉnh cũng xuất hiện gần 105ppm và gần 45ppm, các cường độ của chúng là rất nhỏ, tức là nhỏ hơn một phần tư cường độ của đỉnh ở 77ppm. Độ dẫn ion σ và trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua của chất điện phân rắn thu được được thể hiện trên Bảng 3.

Ví dụ 5

0,5g thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được ở ví dụ 1 được nhanh chóng kẹp vào giữa hai tấm không gỉ được gia nhiệt đến 210°C trong lò trong đó nhiệt độ đã được điều chỉnh đến 210°C, và để yên trong 10 phút. Bằng cách kẹp vào giữa các tấm kim loại được gia nhiệt, nhiệt độ của mẫu đạt đến 210°C trong khoảng 2 phút. Trong khi đó, trong ví dụ 4, cần vài chục phút để mẫu đạt đến nhiệt độ định trước. Kết quả của phép đo ^{31}P -NMR, và độ dẫn ion σ và trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua đối với chất điện phân rắn thu được bằng quy trình này được thể hiện trên Bảng 3.

FIG.4 thể hiện phổ ^{31}P -NMR đối với chất điện phân rắn thu được ở ví dụ 1 và chất điện phân rắn thu được ở ví dụ 5.

Ví dụ 6

Chất điện phân rắn được điều chế theo cách giống như trong ví dụ 5, ngoại trừ việc xử lý nhiệt được thực hiện ở 250°C và trong 10 phút. Kết quả của phép đo ^{31}P -NMR, và độ dẫn ion σ và trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua đối với chất điện phân rắn thu được được thể hiện trên Bảng 3.

Ví dụ 7

Chất điện phân rắn được điều chế theo cách giống như trong ví dụ 4, ngoại trừ việc thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được ở ví dụ 2 được sử dụng. Kết quả của phép đo ^{31}P -NMR, và độ dẫn ion σ và trị số trung bình của nồng độ hydro

sulfua đối với chất điện phân rắn thu được được thể hiện trên bảng 3.

Ví dụ 8

Chất điện phân rắn được điều chế theo cách giống như trong ví dụ 5, ngoại trừ việc thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được ở ví dụ 2 được sử dụng. Kết quả của phép đo ^{31}P -NMR, và độ dẫn ion σ và trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua đối với chất điện phân rắn thu được được thể hiện trên bảng 3.

Ví dụ 9

Chất điện phân rắn được điều chế theo cách giống như trong ví dụ 5, ngoại trừ việc thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được ở ví dụ 3 được sử dụng. Kết quả của phép đo ^{31}P -NMR, và độ dẫn ion σ và trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua đối với chất điện phân rắn thu được được thể hiện trên bảng 3.

Ví dụ so sánh 1

Quy trình được thực hiện theo cách giống như trong ví dụ 4, ngoại trừ việc thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được ở ví dụ 2 được sử dụng, và nhiệt độ của bước xử lý nhiệt là 300°C . Kết quả của phép đo ^{31}P -NMR, và độ dẫn ion σ và trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua đối với chất điện phân rắn thu được được thể hiện trên bảng 3.

Ví dụ so sánh 2

Quy trình này được thực hiện theo cách giống như trong ví dụ 4, ngoại trừ việc thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được ở ví dụ 3 được sử dụng, và nhiệt độ của bước xử lý nhiệt là 300°C . Kết quả của phép đo ^{31}P -NMR, và độ dẫn ion σ và trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua đối với chất điện phân rắn thu được được thể hiện trên bảng 3.

Bảng 1

	Li ₂ S/P ₂ S ₅ /LiI (tỷ lệ mol)	Vị trí đỉnh NMR		Độ dẫn ion S/cm	Tỷ số trung bình của nồng độ hydro sulfua		Chú ý
		ppm	ppm		ppm	ppm	
Ví dụ điều chế 2	75/25/0	83		$1,3 \times 10^{-4}$	20,2		Li ₂ S và P ₂ S ₅ được xử lý bằng phương pháp nghiền cơ học.
Ví dụ điều chế 3	70/30/0	90		$7,1 \times 10^{-4}$	308		Li ₂ S và P ₂ S ₅ được xử lý bằng phương pháp nghiền cơ học.
Ví dụ 1	63/21/16	83		$2,4 \times 10^{-4}$	12,9		Ví dụ điều chế 2 và LiI được xử lý bằng phương pháp nghiền cơ học.
Ví dụ 2	63/21/16	83		$5,3 \times 10^{-4}$	14,1		Li ₂ S, P ₂ S ₅ và LiI được xử lý bằng phương pháp nghiền cơ học.
Ví dụ 3	52/17/31	83		$7,0 \times 10^{-4}$	18,4		Ví dụ điều chế 2 và LiI được xử lý bằng phương pháp nghiền cơ học.

Bảng 2

	Tg		Tc		Tc2	
	°C	°C	°C	°C	°C	°C
Ví dụ điều chế 2	172		231		—	
Ví dụ điều chế 3	210		245,260		—	
Ví dụ 1	152		189		305	
Ví dụ 2	155		192		301	
Ví dụ 3	130		162		Không rõ	

Bảng 3

	Li ₂ S/P ₂ S ₅ /LiI (tỷ lệ mol)	Điều kiện xử lý nhiệt	Vị trí đỉnh NMR (ppm)			Tỷ số cường độ của đỉnh		Độ dẫn ion	Trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua
			Đỉnh thứ nhất (I ₁)	Đỉnh thứ hai (I ₂)	Đỉnh khác (I _c)	I ₂ /I ₁	I _c /I ₁		
Ví dụ 4	63/21/16	210°C, 2 giờ	77	90	103	2,5	0,15	1,7×10 ⁻³	13,5
Ví dụ 5	63/21/16	210°C, 10 phút	78	91	104	2,4	0,11	1,8×10 ⁻³	15,1
Ví dụ 6	63/21/16	250°C, 10 phút	77	90	103	2,8	0,10	1,9×10 ⁻³	14,5
Ví dụ 7	63/21/16	210°C, 2 giờ	78	90	102	2,3	0,12	2,4×10 ⁻³	13,8
Ví dụ 8	63/21/16	210°C, 10 phút	78	91	103	2,1	0,15	2,5×10 ⁻³	12,7
Ví dụ 9	52/17/31	210°C, 10 phút	77	89	104	1,7	0,21	2,9×10 ⁻³	17,8
Ví dụ so sánh 1	75/25	300°C, 2 giờ	-	-	83	-	-	7,4×10 ⁻⁵	21,4
Ví dụ so sánh 2	70/30	300°C, 2 giờ	-	90	-	-	-	2,0×10 ⁻³	317

Tất cả các chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua trong các ví dụ từ 1 đến 9 có độ dẫn ion σ rất cao 2×10^{-4} S/cm hoặc lớn hơn.

Ngoài ra, tất cả các chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua trong các ví dụ từ 1 đến 9 đều có mức độ kháng thủy phân tuyệt vời, nhờ đó chúng có thể được dùng trong môi trường trong đó điểm sương cao hơn bất kỳ trước đó. Các chất điện phân trên cơ sở sulfua có mức độ kháng thủy phân tuyệt vời chưa từng được biết đến. Mặc dù chất điện phân trên cơ sở sulfua trong ví dụ so sánh 1 có mức độ kháng thủy phân tuyệt vời nhưng nó không thích hợp để dùng làm ắc quy do độ dẫn ion của nó thấp.

Chất điện phân trên cơ sở sulfua trong ví dụ so sánh 2 có độ dẫn ion cao. Tuy nhiên, vì mức độ kháng thủy phân của nó kém nên điểm sương của môi trường làm việc cần giữ ở mức độ thấp.

Ví dụ 10

(1) Điều chế chất điện phân rắn (Thủy tinh trên cơ sở sulfua: $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiBr}=64/21/14$, Phương pháp nghiền cơ học)

Chất điện phân rắn (thủy tinh trên cơ sở sulfua) được điều chế bằng cách sử dụng lithi sulfua mà đã được điều chế trong ví dụ điều chế 1 theo phương pháp được mô tả trong ví dụ 1 trong công bố đơn quốc tế số WO07/066539.

Các nguyên liệu thô gồm 0,333g (0,00725mol) lithi sulfua, 0,532g (0,00239mol) phospho pentasulfua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất) và 0,140g (0,00161mol) lithi bromua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất) được trộn kỹ với nhau. Bột hỗn hợp, 10 bi zircon oxit, mỗi bi có đường kính 10mm và máy nghiền bi xoay (P-7, do Fritsch sản xuất) được cho vào bình nhôm oxit. Bình nhôm này được đậy kín hoàn toàn và được nạp khí argon, nhờ đó đạt được khí quyển

argon.

Trong vài chục phút đầu, lithi sulfua và phospho pentasulfua được trộn kỹ với máy nghiền bi xoay được quay ở tốc độ thấp (100 vòng/phút). Sau đó, tốc độ quay của máy nghiền bi xoay được tăng dần đến 370 vòng/phút. Việc nghiền cơ học được thực hiện trong 20 giờ ở tốc độ quay của máy nghiền bi xoay là 370 vòng/phút để thu được bột màu trắng-vàng là chất điện phân rắn.

Đối với chất điện phân rắn thu được, độ dẫn ion (trước khi xử lý nhiệt) và nhiệt độ kết tinh (T_c) được đo bằng phương pháp TG-DTA (nhiệt trọng kế). Kết quả được thể hiện trên bảng 4. Nhiệt độ kết tinh được đo bằng cách sử dụng TGA-DSC1 (do METTLER TOLEDO K.K. sản xuất).

(2) Điều chế chất điện phân rắn (gồm thủy tinh trên cơ sở sulfua)

0,5g thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được được nhanh chóng kẹp giữa hai tấm không gỉ được gia nhiệt đến 230°C trong lò mà nhiệt độ trong đó đã được điều chỉnh đến 230°C , và để yên trong 10 phút, nhờ đó thu được chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua. Bằng cách kẹp giữa hai tấm kim loại được gia nhiệt, nhiệt độ của mẫu đạt đến 230°C trong khoảng 2 phút.

Độ dẫn ion (sau khi xử lý nhiệt) của chất điện phân rắn thu được được đánh giá. Kết quả được thể hiện trên bảng 4. Kết quả phổ ^{31}P -NMR đối với mẫu thu được được thể hiện trên FIG.5. Vị trí của đỉnh thứ nhất (xuất hiện như là đỉnh vai) là 77,7ppm, vị trí của đỉnh thứ hai là 88,0ppm, và vị trí của đỉnh khác là 107,7ppm. I_2/I_1 bằng 2,57, và I_c/I_1 bằng 0,27.

Ví dụ so sánh 3

(1) Điều chế chất điện phân rắn (Thủy tinh trên cơ sở sulfua: $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=75/25$, Phương pháp nghiền cơ học)

Thủy tinh trên cơ sở sulfua được điều chế theo cách giống như trong ví dụ 10, ngoại trừ việc sử dụng các nguyên liệu thô là 0,383g (0,00833mol) lithi sulfua và 0,618g (0,00278mol) phospho pentasulfua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất).

Đối với thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được, nhiệt độ kết tinh (T_c) được đo bằng cách sử dụng phương pháp TG-DTA. FIG.4 thể hiện kết quả. Trong khi đó, độ dẫn ion của thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được là $1,3 \times 10^{-4} \text{S/cm}$.

(2) Điều chế chất điện phân rắn (gồm thủy tinh trên cơ sở sulfua)

Bột thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được được gia nhiệt đến 260°C ở tốc độ 10°C/phút và sau đó được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng theo công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật số JP-A-2005-228570 để thu được chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua.

Độ dẫn ion của chất điện phân rắn thu được được đánh giá. Kết quả được thể hiện trên bảng 4.

Ví dụ 11

(1) Điều chế chất điện phân rắn (Thủy tinh trên cơ sở sulfua:

$\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiBr}=64/21/14$, Phương pháp nghiên cứu cơ học)

Thủy tinh trên cơ sở sulfua được điều chế theo cách giống như trong ví dụ 10.

Đối với thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được, độ dẫn ion σ , và nhiệt độ kết tinh (T_c) (bằng phương pháp TG-DTA) được đo. Kết quả được thể hiện trên bảng 4.

(2) Điều chế chất điện phân rắn (gồm thủy tinh trên cơ sở sulfua)

Nạp 0,5g thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được vào vật chứa SUS. Vật chứa này được cho vào lò mà có nhiệt độ đã được điều chỉnh đến 230°C và để yên trong

2 giờ. Sau đó, vật chứa này được làm nguội bằng không khí để tạo ra chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua. Trong khi đó, cần vài chục phút để mẫu đạt đến nhiệt độ định trước.

Độ dẫn ion σ của chất điện phân rắn thu được được đánh giá. Kết quả được thể hiện trên bảng 4.

Ví dụ 12

(1) Điều chế chất điện phân rắn (Thủy tinh trên cơ sở sulfua: $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiBr}=64/21/14$, Phương pháp nghiền cơ học)

Thủy tinh trên cơ sở sulfua được điều chế theo cách giống như trong ví dụ 10, ngoại trừ việc sử dụng 0,864g thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được trong ví dụ so sánh 3 và 0,140g lithi bromua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất).

Đối với thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được, độ dẫn ion σ , và nhiệt độ kết tinh (T_c) (bằng phương pháp TG-DTA) được đo. Kết quả được thể hiện trên bảng 4.

(2) Điều chế chất điện phân rắn (gồm thủy tinh trên cơ sở sulfua)

Chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua được điều chế bằng cách xử lý nhiệt thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được theo cách tương tự như trong ví dụ 10.

Độ dẫn ion của chất điện phân rắn thu được được đánh giá. Kết quả được thể hiện trên bảng 4.

Ví dụ so sánh 4

(1) Điều chế tiền chất của chất điện phân (Thủy tinh trên cơ sở sulfua: $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=70/30$, Phương pháp nghiền cơ học)

Thủy tinh trên cơ sở sulfua được điều chế theo cách giống như trong ví dụ 10, ngoại trừ việc lượng lithi sulfua được dùng là 0,325g (0,00707mol), và lượng phospho pentasulfua được dùng là 0,675g (0,00303mol).

Đối với thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được, độ dẫn ion σ , và nhiệt độ kết tinh (T_c) (bằng phương pháp TG-DTA) được đo. Kết quả được thể hiện trên bảng 4.

(2) Điều chế chất điện phân rắn (gồm thủy tinh trên cơ sở sulfua)

Bột thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được được gia nhiệt đến 260°C ở tốc độ 10°C/phút và sau đó được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng theo công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật số JP-A-2005-228570 để thu được chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua.

Độ dẫn ion của chất điện phân rắn thu được được đánh giá. Kết quả được thể hiện trên bảng 4.

Ví dụ 13

(1) Điều chế chất điện phân rắn (Thủy tinh trên cơ sở sulfua: $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiBr}=69/23/7,5$, Phương pháp nghiên cứu cơ học)

Thủy tinh trên cơ sở sulfua được điều chế theo cách giống như trong ví dụ 10, ngoại trừ việc sử dụng các nguyên liệu thô là 0,358g (0,00779mol) lithi sulfua, 0,573g (0,00258mol) phospho pentasulfua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất) và 0,073g (0,00084mol) lithi bromua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất).

Đối với thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được, độ dẫn ion σ , và nhiệt độ kết tinh (T_c) (bằng phương pháp TG-DTA) được đo. Kết quả được thể hiện trên bảng 4.

(2) Điều chế chất điện phân rắn (Gồm thủy tinh trên cơ sở sulfua)

Thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được được xử lý nhiệt giống như trong ví dụ 10, ngoại trừ việc nhiệt độ gia nhiệt được sử dụng là 240°C để thu được chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua.

Độ dẫn ion σ của chất điện phân rắn thu được được đánh giá. Kết quả được thể hiện trên bảng 4.

Ví dụ 14

(1) Điều chế chất điện phân rắn (Thủy tinh trên cơ sở sulfua: $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiBr}=58/19/23$, Phương pháp nghiền cơ học)

Thủy tinh trên cơ sở sulfua được điều chế theo cách giống như trong ví dụ 10, ngoại trừ việc sử dụng các nguyên liệu thô là 0,302g (0,00657mol) lithi sulfua, 0,482g (0,00217mol) phospho pentasulfua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất) và 0,220g (0,00253mol) lithi bromua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất).

Đối với thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được, độ dẫn ion và nhiệt độ kết tinh (T_c) (bằng phương pháp TG-DTA) được đo. Kết quả được thể hiện trên bảng 4.

(2) Điều chế chất điện phân rắn (gồm thủy tinh trên cơ sở sulfua)

Thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được được xử lý nhiệt giống như trong ví dụ 10, ngoại trừ việc nhiệt độ gia nhiệt được sử dụng là 220°C để thu được chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua.

Độ dẫn ion σ của chất điện phân rắn thu được được đánh giá. Kết quả được thể hiện trên bảng 4.

Ví dụ 15

(1) Điều chế chất điện phân rắn (Thủy tinh trên cơ sở sulfua: $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiBr}=52/17/31$, Phương pháp nghiền cơ học)

Thủy tinh trên cơ sở sulfua được điều chế theo cách giống như trong ví dụ 10, ngoại trừ việc sử dụng các nguyên liệu thô là 0,270g (0,00588mol) lithi sulfua, 0,431g (0,00194mol) phospho pentasulfua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất) và 0,302g (0,00348mol) lithi bromua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất).

Đối với thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được, độ dẫn ion σ , và nhiệt độ kết tinh (T_c) (bằng phương pháp TG-DTA) được đo. Kết quả được thể hiện trên bảng 4.

(2) Điều chế chất điện phân rắn (gồm thủy tinh trên cơ sở sulfua)

Thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được được xử lý nhiệt giống như trong ví dụ 10, ngoại trừ việc nhiệt độ gia nhiệt được sử dụng là 200°C để thu được chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua.

Độ dẫn ion σ của chất điện phân rắn thu được được đánh giá. Kết quả được thể hiện trên bảng 4.

(3) Đánh giá trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua

Đối với các ví dụ 10 và 13, và các ví dụ so sánh 3 và 4, trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua được đánh giá. Kết quả được thể hiện trên bảng 5.

Bảng 4

	Li ₂ S/P ₂ S ₅ /LiBr (tỷ lệ mol)	Độ dẫn ion trước khi xử lý nhiệt	Tc	Tc2	Nhiệt độ xử lý nhiệt	Độ dẫn ion sau khi xử lý nhiệt
		(S/cm)	(°C)	(°C)	(°C)	(S/cm)
Ví dụ 10	64/21/14	$6,5 \times 10^{-4}$	210	267	230	$2,1 \times 10^{-3}$
Ví dụ so sánh 3	75/25/0	$1,3 \times 10^{-4}$	221	—	250	$3,0 \times 10^{-4}$
Ví dụ 11	64/21/14	$6,5 \times 10^{-4}$	210	267	230	$1,7 \times 10^{-3}$
Ví dụ 12	64/21/14	$2,8 \times 10^{-4}$	192	263	220	$1,0 \times 10^{-3}$
Ví dụ so sánh 4	70/30/0	$7,1 \times 10^{-4}$	258	—	260	$2,1 \times 10^{-3}$
Ví dụ 13	69/23/7,5	$3,8 \times 10^{-4}$	217	273	240	$1,1 \times 10^{-3}$
Ví dụ 14	58/19/23	$4,4 \times 10^{-4}$	192	270	220	$1,7 \times 10^{-3}$
Ví dụ 15	52/17/31	$4,1 \times 10^{-4}$	176	262	200	$3,9 \times 10^{-4}$

Bảng 5

	Trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua [ppm]
Ví dụ 10	8,0
Ví dụ 13	18,7

Ví dụ so sánh 3	21,4
Ví dụ so sánh 4	317

Tất cả các chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua trong các Ví dụ từ 10 đến 15 đều có độ dẫn ion σ rất cao 1×10^{-4} S/cm hoặc lớn hơn. Vì chúng có mức độ kháng thủy phân tuyệt vời nên chúng có thể được dùng trong môi trường mà có điểm sương cao hơn bất kỳ trước đó. Các chất điện phân trên cơ sở sulfua có mức độ kháng thủy phân tuyệt vời chưa từng được biết đến.

Mặt khác, mặc dù chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua trong ví dụ so sánh 3 có mức độ kháng thủy phân tuyệt vời nhưng độ dẫn ion lại thấp, và do đó nó không thích hợp để dùng làm ắc quy. Mặc dù chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua trong ví dụ so sánh 4 có độ dẫn ion cao nhưng mức độ kháng thủy phân thấp nên môi trường làm việc cần phải có điểm sương thấp.

Ví dụ 16

(1) Điều chế chất điện phân rắn (Thủy tinh trên cơ sở sulfua: $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiCl}=64/21/14$, Phương pháp nghiền cơ học)

Thủy tinh trên cơ sở sulfua được điều chế theo cách giống như trong ví dụ 10, ngoại trừ việc sử dụng các nguyên liệu thô là 0,359g (0,00773mol) lithi sulfua, 0,574g (0,00258mol) phospho pentasulfua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất) và 0,072g (0,00175mol) lithi clorua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất).

Đối với thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được, nhiệt độ kết tinh (T_c) được đo bằng TG-DTA. Kết quả được thể hiện trên bảng 6.

(2) Điều chế chất điện phân rắn (Gốm thủy tinh trên cơ sở sulfua)

Thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được được xử lý nhiệt giống như trong ví dụ

10 để thu được chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua.

Độ dẫn ion σ của chất điện phân rắn thu được được đánh giá. Kết quả được thể hiện trên bảng 6.

(3) Đánh giá trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua

Đối với ví dụ 16, trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua được đánh giá theo phương pháp nêu trên. Trị số thu được là 7,4ppm.

Ví dụ 17

(1) Điều chế chất điện phân rắn (Thủy tinh trên cơ sở sulfua: $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiCl}=69/23/7,5$, Phương pháp nghiền cơ học)

Thủy tinh trên cơ sở sulfua được điều chế theo cách giống như trong ví dụ 10, ngoại trừ việc sử dụng các nguyên liệu thô là 0,373g (0,00804mol) lithi sulfua, 0,596g (0,00268mol) phospho pentasulfua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất) và 0,036g (0,00086mol) lithi clorua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất).

Đối với thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được, nhiệt độ kết tinh (T_c) được đo bằng phương pháp TG-DTA. Kết quả được thể hiện trên bảng 6.

(2) Điều chế chất điện phân rắn (Gốm thủy tinh trên cơ sở sulfua)

Thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được được xử lý nhiệt giống như trong ví dụ 10, ngoại trừ việc nhiệt độ gia nhiệt được sử dụng là 230°C để thu được chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua.

Độ dẫn ion của chất điện phân rắn thu được được đánh giá. Kết quả được thể hiện trên bảng 6.

Ví dụ 18

(1) Điều chế chất điện phân rắn (Thủy tinh trên cơ sở sulfua: $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiCl}=58/19/23$, Phương pháp nghiền cơ học)

Thủy tinh trên cơ sở sulfua được điều chế theo cách giống như trong ví dụ 10, ngoại trừ việc sử dụng các nguyên liệu thô là 0,341g (0,00735mol) lithi sulfua, 0,546g (0,00245mol) phospho pentasulfua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất) và 0,119g (0,00286mol) lithi clorua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất).

Đối với thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được, nhiệt độ kết tinh (T_c) được đo bằng phương pháp TG-DTA. Kết quả được thể hiện trên bảng 6.

(2) Điều chế chất điện phân rắn (Gồm thủy tinh trên cơ sở sulfua)

Thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được được xử lý nhiệt giống như trong ví dụ 10, ngoại trừ việc nhiệt độ gia nhiệt được sử dụng là 230°C để thu được chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua.

Độ dẫn ion của chất điện phân rắn thu được được đánh giá. Kết quả được thể hiện trên bảng 6.

Ví dụ 19

(1) Điều chế chất điện phân rắn (Thủy tinh trên cơ sở sulfua: $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiCl}=52/17/31$, Phương pháp nghiền cơ học)

Thủy tinh trên cơ sở sulfua được điều chế theo cách giống như trong ví dụ 10, ngoại trừ việc sử dụng các nguyên liệu thô là 0,321g (0,00691mol) lithi sulfua, 0,513g (0,00230mol) phospho pentasulfua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất) và 0,171g (0,00413mol) lithi bromua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất).

Đối với thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được, nhiệt độ kết tinh (T_c) được đo bằng phương pháp TG-DTA. Kết quả được thể hiện trên bảng 6.

(2) Điều chế chất điện phân rắn (Gồm thủy tinh trên cơ sở sulfua)

Thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được được xử lý nhiệt giống như trong ví dụ 10, ngoại trừ việc nhiệt độ gia nhiệt được sử dụng là 230°C để thu được chất điện

phân rắn trên cơ sở sulfua.

Độ dẫn ion σ của chất điện phân rắn thu được được đánh giá. Kết quả được thể hiện trên bảng 6.

Bảng 6

	$\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiCl}$ [tỷ lệ mol]	T_c [°C]	Nhiệt độ xử lý nhiệt [°C]	Độ dẫn ion sau khí xử lý nhiệt [S/cm]
Ví dụ 16	64/21/14	212	230	$1,1 \times 10^{-3}$
Ví dụ 17	69/23/7,5	218	230	$6,2 \times 10^{-4}$
Ví dụ 18	58/19/23	210	230	$6,4 \times 10^{-4}$
Ví dụ 19	52/17/31	208	230	$6,4 \times 10^{-4}$

Ví dụ 20

(1) Điều chế chất điện phân rắn (Thủy tinh trên cơ sở sulfua: $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{PBr}_3=76/19/5$, Phương pháp nghiền cơ học)

Trong môi trường khí argon, 0,388g (0,00844mol) lithi sulfua được điều chế trong ví dụ điều chế 1 và 0,471g (0,00212mol) phospho pentasulfua (do Sigma-Aldrich Co. LLC. sản xuất) được trộn để có chế phẩm với tỷ lệ $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=80/20$ (mol/mol). Tiếp theo, bổ sung từng giọt 0,160g (0,00058mol) phospho tribromua vào hỗn hợp này và trộn kỹ. Sau đó, bột hỗn hợp, 10 bi ziricon oxit và máy nghiền bi xoay (P-7, do Fritsch sản xuất) được cho vào bình nhôm oxit. Bình này được bịt kín hoàn toàn và được duy trì môi trường argon.

Trong vài phút đầu, lithi sulfua, phospho pentasulfua và phospho tribromua được trộn kỹ với máy nghiền bi xoay được quay ở tốc độ thấp (100 vòng/phút). Sau đó, tốc độ quay của máy nghiền bi xoay được tăng dần lên 370 vòng/phút. Việc nghiền cơ học được thực hiện trong 20 giờ ở tốc độ quay của máy nghiền bi xoay là 370 vòng/phút để thu được bột. Chất điện phân rắn thu được được xác định ở tốc độ

10°C/phút bằng cách sử dụng phương pháp phân tích nhiệt trọng (TGA-DSC1 do METTLER TOLEDO K.K. sản xuất). Đỉnh kết tinh xuất hiện ở 220°C. Đỉnh kết tinh thứ hai xuất hiện quanh 287°C.

(2) Điều chế chất điện phân rắn (Gốm thủy tinh trên cơ sở sulfua)

0,5g thủy tinh trên cơ sở sulfua thu được được nhanh chóng kẹp giữa hai tấm không gỉ mà đã được gia nhiệt đến 240°C trong lò mà có nhiệt độ đã được điều khiển đến 240°C, và để yên trong 10 phút, nhờ đó thu được chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua. Bằng cách kẹp giữa các tấm kim loại được gia nhiệt, nhiệt độ của mẫu đạt đến 240°C trong khoảng 2 phút.

Độ dẫn ion σ của chất điện phân rắn thu được được đánh giá là $8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$.

Trong phổ ^{31}P -NMR đối với mẫu thu được, vị trí của đỉnh thứ nhất (xuất hiện như là đỉnh vai) là 78,3ppm, vị trí của đỉnh thứ hai là 88,0ppm, và vị trí của đỉnh khác là 107,9ppm. I_2/I_1 bằng 2,40, và I_c/I_1 bằng 0,42.

Tiếp theo, mẫu nhiễu xạ bột tia X (XRD) của chất điện phân rắn thu được được thể hiện trên FIG.10.

Như được thể hiện trên FIG.10, chất điện phân rắn trong ví dụ 20 được phát hiện là có các đỉnh nhiễu xạ ở $2\theta = 15,4, 16,2, 20,1, 21,2, 23,6, 26,9, 29,4, 31,3$ và $32,6$ độ (các đỉnh đại diện). Hợp chất này có công thức $\text{Li}_{3,56}\text{PS}_{3,95}\text{Br}_{0,36}$.

(3) Đánh giá trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua

Trị số trung bình của nồng độ hydro sulfua được đánh giá theo phương pháp nêu trên. Nồng độ trung bình của hydro sulfua là 38,3ppm, nồng độ này bằng với nồng độ trong ví dụ so sánh 3 và trị số tương đối thấp.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Chất điện phân rắn và hợp chất chứa chất điện phân theo sáng chế là thích hợp làm vật liệu cấu tạo đối với ắc quy như lớp catôt, lớp điện phân và điện cực anôt.

Mặc dù chỉ có một số phương án minh họa và/hoặc các ví dụ của sáng chế đã được mô tả chi tiết trên đây, chuyên gia trong lĩnh vực này sẽ dễ dàng hiểu rõ rằng nhiều cải biến sẽ có thể được thực hiện đối với các phương án và/hoặc các ví dụ minh họa mà không trệt khỏi phạm vi của sáng chế. Do đó, tất cả các cải biến này được dự tính là nằm trong phạm vi của sáng chế.

Các tài liệu được mô tả trong bản mô tả này và các đơn yêu cầu cấp patent Nhật yêu cầu quyền ưu tiên theo Công ước Paris theo sáng chế được đính kèm theo đây hoàn toàn bằng cách viện dẫn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất điện phân rắn chứa các thành phần cấu tạo là lithi, phospho, lưu huỳnh và brom và có đỉnh trong vùng đỉnh từ 75,0ppm đến 80,0ppm trong phổ ^{31}P -NMR ở trạng thái rắn, và có thành phần được biểu hiện bằng công thức (A') dưới đây:



trong đó L là lithi; M là B, Al, Si, Ge, As, Se, Sn, Sb, Te, Pb hoặc Bi hoặc hỗn hợp của chúng; X là Br một mình hoặc kết hợp với ít nhất một trong số các nguyên tố I, Cl và F; và a, b, c, d và e thỏa mãn b là 0, và a:c:d:e=2-6,5/1/3,5-4,95/0,1-1,5.

2. Chất điện phân rắn theo điểm 1, trong đó chất điện phân này có đỉnh thứ hai trong vùng đỉnh thứ hai từ 86,0ppm đến 92,0ppm, và trong đó đỉnh có thể hoặc có thể không xuất hiện trong vùng không phải vùng thứ nhất và vùng thứ hai, và trong đó nếu đỉnh xuất hiện trong vùng không phải là vùng thứ nhất và vùng thứ hai thì tỷ lệ cường độ là 0,5 hoặc nhỏ hơn so với đỉnh thứ nhất.

3. Chất điện phân rắn theo điểm 2, trong đó tỷ lệ cường độ (I_2/I_1) của đỉnh thứ hai (I_2) trong vùng đỉnh thứ hai so với đỉnh thứ nhất (I_1) nằm trong khoảng từ 1 đến 10.

4. Chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó chất điện phân rắn này có cấu trúc tinh thể.

5. Chất điện phân rắn theo điểm 4, trong đó chất điện phân rắn này có cấu trúc tinh thể thu được bằng cách xử lý nhiệt chất điện phân rắn ở dạng thủy tinh ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150°C đến 360°C trong thời gian từ 0,005 phút đến 10 giờ.

6. Chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 đến 5, trong đó d là 4.

7. Chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 đến 6, trong đó chất này thu được từ các nguyên liệu thô bao gồm lithi sulfua và phospho sulfua hoặc lưu huỳnh và phospho hoặc phospho sulfua và lưu huỳnh; hoặc phospho sulfua, lưu huỳnh và phospho; và

hợp chất có công thức sau (E'):



trong đó M là Li, P hoặc S; X là Br một mình hoặc kết hợp với ít nhất một trong số các nguyên tố I, Cl và F; và w là số nguyên bằng 1 hoặc 2 và x là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 10.

8. Chất điện phân rắn theo điểm 7, trong đó M là P và X là Br.

9. Chất điện phân rắn theo điểm 7, trong đó M là Li và X là Br.

10. Lớp điện phân chứa chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9.

11. Ấc quy trong đó ít nhất một trong số các lớp bao gồm lớp catôt, lớp điện phân và lớp anôt chứa chất điện phân rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9.

FIG. 1

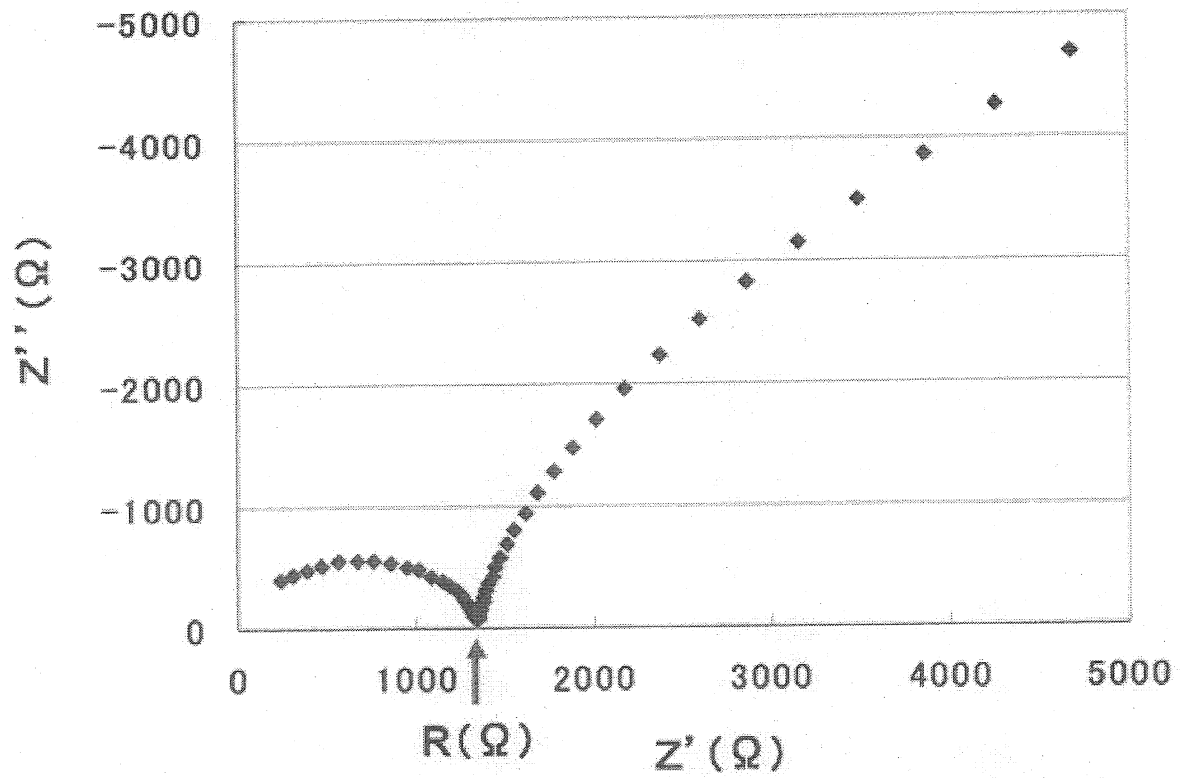


FIG. 2

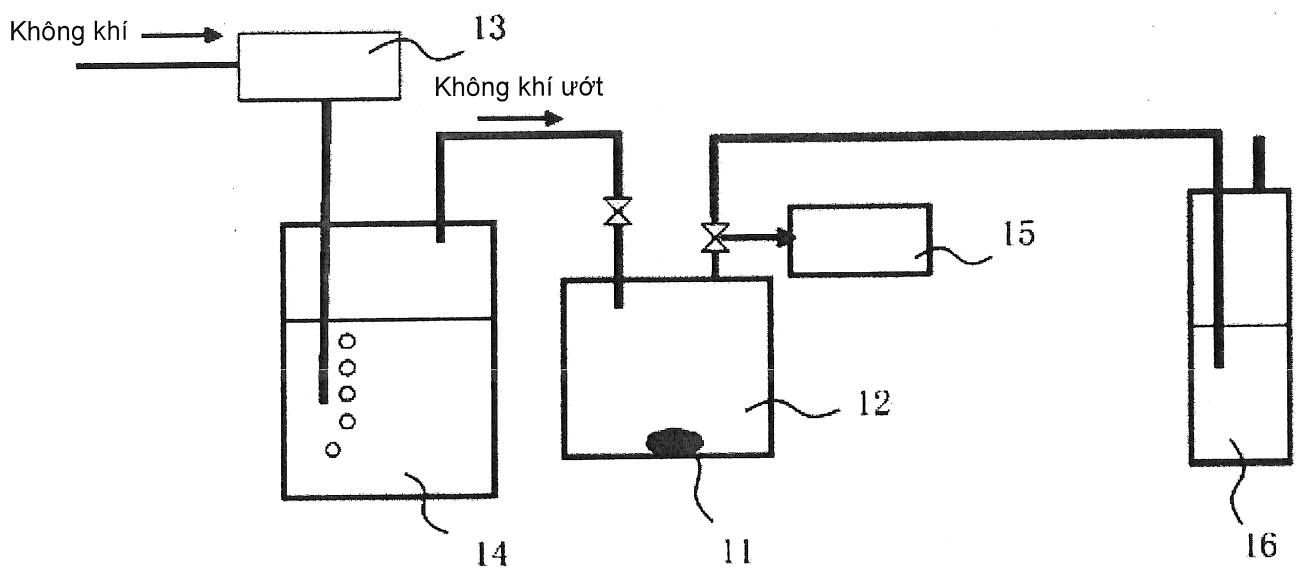


FIG. 3

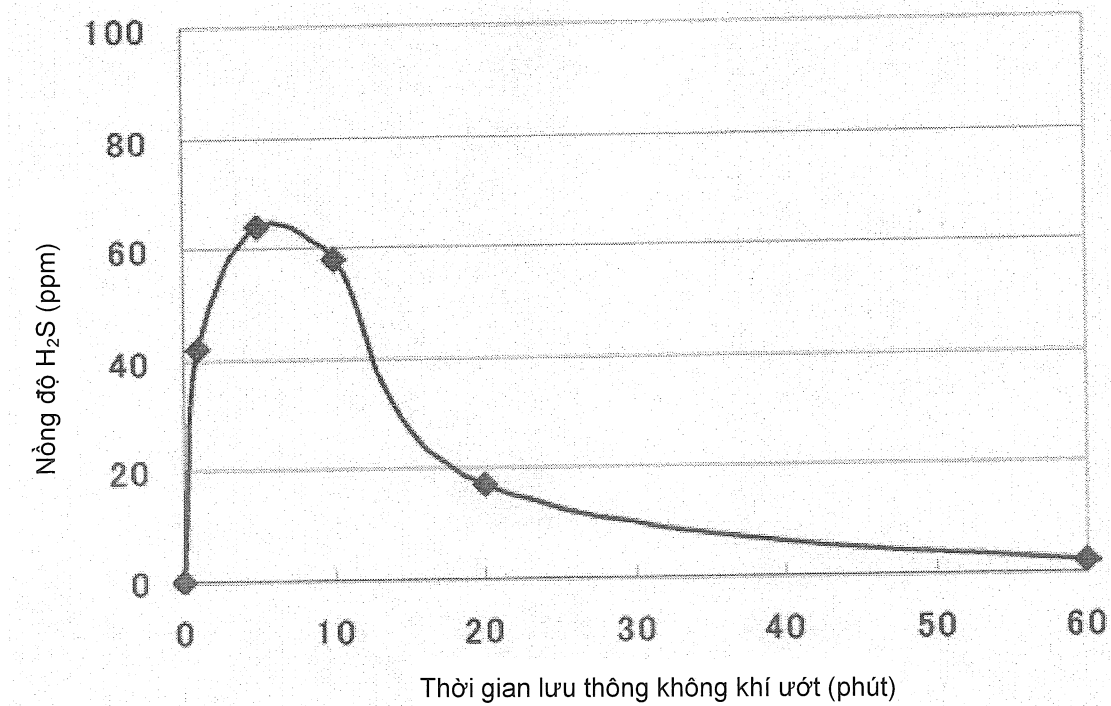


FIG. 4

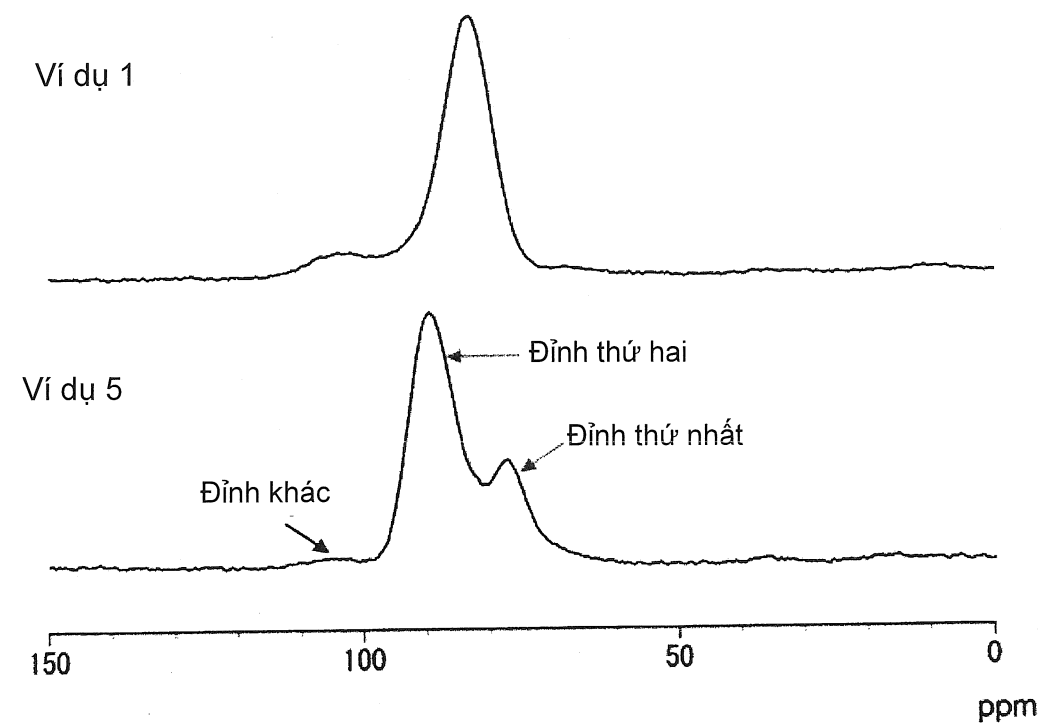
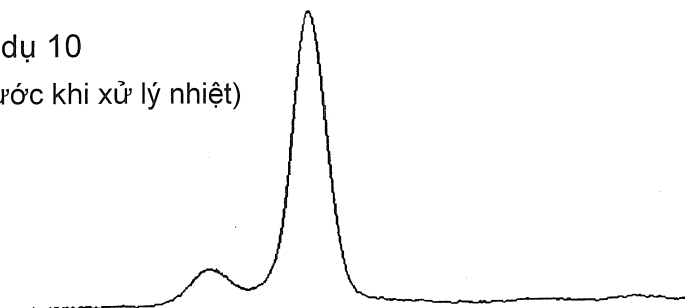


FIG. 5

Ví dụ 10

(trước khi xử lý nhiệt)



Ví dụ 10

(sau khi xử lý nhiệt)

