



(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)



1-0039101

(51)⁷ H01M 4/02; H01M 4/08; H01M 10/36

(13) B

(21) 1-2019-04663

(22) 22/08/2019

(30) 2018-156643 23/08/2018 JP

(45) 25/03/2024 432

(43) 25/02/2020 383A

(73) Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. (JP)

11-3, Shimbashi 5-chome, Minato-ku, Tokyo 105-8716, Japan

(72) Tsutomu NOZOE (JP); Ryuuta YAMAYA (JP).

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

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT VẬT LIỆU ĐIỆN CỰC DƯƠNG DÙNG CHO CÁC PIN LI-ION THỨ CẤP

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp, vật liệu này bao gồm lớp phủ cacbon nhiệt phân, phương pháp này bao gồm bước xử lý nhiệt để phân hủy hợp chất hữu cơ bằng nhiệt sử dụng lò quay để tạo thành lớp phủ cacbon nhiệt phân, trong đó hợp chất hữu cơ làm nguồn cacbon để tạo thành lớp phủ cacbon nhiệt phân của vật liệu điện cực dương.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion (lithium-ion) thứ cấp, vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp, điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp, và pin Li-ion thứ cấp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Pin Li-ion thứ cấp là bộ pin thứ cấp dạng điện phân không chứa nước có thể đạt được việc giảm kích thước và trọng lượng cũng như tăng thêm dung lượng và còn có các đặc tính vượt trội như công suất cao và mật độ năng lượng cao. Do vậy, pin Li-ion thứ cấp đã được thương mại hóa không chỉ trong xe điện mà còn dưới dạng bộ cấp nguồn công suất cao như một công cụ điện. Đối với vật liệu điện cực dùng cho các pin Li-ion thứ cấp, ví dụ, vật liệu bao gồm thể hạt được tạo thành từ các hạt sơ cấp đã biết, các hạt sơ cấp này bao gồm vật liệu hoạt tính điện cực và lớp phủ cacbon bao phủ bề mặt của vật liệu hoạt tính điện cực.

Về phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp, ví dụ, có phương pháp đã biết bao gồm: bước nạp các hạt vật liệu điện cực bao gồm cacbon vào phần trên ở thân lò của lò quay; và bước nung các hạt vật liệu điện cực trong khi di chuyển các hạt vật liệu điện cực từ phần trên đến phần dưới của thân lò (ví dụ, tham khảo tài liệu sáng chế 1).

Ngoài ra, về phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp, ví dụ, có phương pháp đã biết bao gồm: bước chuẩn bị một hỗn hợp bằng cách trộn hợp chất hữu cơ làm nguồn phủ cacbon dẫn điện với vật liệu hoạt tính điện cực; và bước cho hỗn hợp này vào khoang nung và nung hỗn hợp này ở nhiệt độ nung bằng 630°C hoặc cao hơn và bằng 790°C hoặc thấp hơn (ví dụ tham khảo tài liệu sáng chế 2).

Vấn đề cần được giải quyết bởi sáng chế

Trong phương pháp sản xuất thể hạt, thể hạt được tạo thành từ hỗn hợp bao gồm vật liệu hoạt tính điện cực và hợp chất hữu cơ là nguồn phủ cacbon, trong đó chứa, theo

lĩnh vực kỹ thuật này, như lò kiểu con lăn hoặc lò ống và nung thể hạt, độ dày không đồng đều của lớp phủ cacbon xảy ra trong khi nung do nhiệt độ không đồng đều và không đồng đều về lượng thành phần hữu cơ bay hơi. Đối với nung trong lò ống hoặc lò kiểu con lăn, là phương pháp nung bằng cách cho vật liệu hỗ trợ dẫn nhiệt vào trong đồ chứa cũng đã được biết đến. Tuy nhiên, trong phương pháp này, mặc dù nhiệt độ không đồng đều trên thể hạt có thể được giảm bớt, nhưng độ dày không đồng đều của lớp phủ cacbon vẫn xảy ra do chênh lệch độ tiếp xúc giữa thành phần hữu cơ bay hơi và vật liệu hoạt tính điện cực.

Ngoài ra, phương pháp nung vật liệu hoạt tính điện cực và nguồn cacbon sử dụng lò quay để nung đồng đều được nghiên cứu.

Tuy nhiên, khi hỗn hợp gồm các hạt sơ cấp, do sự kết tụ của vật liệu hoạt tính điện cực và nguồn cacbon được nung khi sử dụng lò quay, nên xảy ra sự kết dính vào bề mặt vách bên trong của lò quay do độ chảy thấp của kết tụ. Do các hạt sơ cấp này kết tụ và tiếp xúc với nhau, nên sự nung kết có khả năng xảy ra với các hạt này, và do vậy, sự nung kết giữa các hạt sơ cấp này có khả năng tiến triển. Theo đó, có một vấn đề là, ví dụ, sự hình thành bột mịn có khả năng xảy ra trong khi nung do độ kết dính thấp giữa các hạt sơ cấp này. Khi bột kết dính vào bề mặt vách bên trong, nung đồng đều không được thực hiện, và gây ra các vấn đề như độ dày không đồng đều của lớp phủ cacbon do bột tái sinh. Sự nung kết giữa các hạt sơ cấp này gây ra sự suy giảm các đặc tính của pin do làm giảm diện tích bề mặt, và sự hình thành bột mịn gây ra suy giảm các đặc tính xử lý.

Tài liệu kỹ thuật liên quan

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Patent Nhật Bản số 5710788

Tài liệu sáng chế 2: Patent Nhật Bản số 6128181

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế được tạo ra từ sự xem xét các trường hợp nêu trên, và mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp, vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp, điện cực dương

dùng cho các pin Li-ion thứ cấp, và pin Li-ion thứ cấp, trong đó sự kết dính của vật liệu hoạt tính điện cực dương vào bề mặt vách bên trong của lò quay, sự nung kết giữa các hạt sơ cấp, sự hình thành bột mịn, và các vấn đề tương tự có thể được ngăn ngừa.

Phương tiện giải quyết vấn đề

Để đạt được mục đích trên, các tác giả sáng chế đã thực hiện nghiên cứu tổng thể và thấy rằng sự kết dính của vật liệu hoạt tính điện cực dương vào bề mặt vách bên trong của lò quay, sự nung kết giữa các hạt sơ cấp, sự hình thành bột mịn, và vấn đề tương tự có thể được ngăn ngừa nhờ phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp bao gồm lớp phủ cacbon nhiệt phân, phương pháp này bao gồm: bước xử lý nhiệt để phân hủy hợp chất hữu cơ bằng nhiệt sử dụng lò quay, hợp chất hữu cơ này là nguồn cacbon để tạo thành lớp phủ cacbon nhiệt phân, nhờ vậy hoàn thành sáng chế.

Phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo sáng chế là phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp có lớp phủ cacbon nhiệt phân, phương pháp này bao gồm bước xử lý nhiệt để phân hủy hợp chất hữu cơ bằng nhiệt sử dụng lò quay để tạo thành lớp phủ cacbon nhiệt phân của vật liệu điện cực dương, trong đó hợp chất hữu cơ làm nguồn cacbon để tạo thành lớp phủ cacbon nhiệt phân.

Tốt hơn là phương pháp nêu trên bao gồm, trước bước xử lý nhiệt, bước tạo thành hỗn hợp bao gồm hợp chất hữu cơ làm nguồn cacbon, vật liệu hoạt tính điện cực dương và dung môi phân tán, và bước làm khô thực hiện làm khô hỗn hợp để thu được thể hạt bao gồm hợp chất hữu cơ và vật liệu hoạt tính điện cực dương, và trong đó hợp chất hữu cơ có trong thể hạt đã tạo thành trong bước làm khô được phân hủy bằng nhiệt trong bước xử lý nhiệt để tạo thành lớp phủ cacbon nhiệt phân của vật liệu điện cực.

Vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo sáng chế là vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp, trong đó vật liệu điện cực dương được tạo ra bằng phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo sáng chế, vật liệu điện cực dương này bao gồm: vật liệu hoạt tính điện cực dương; và lớp phủ cacbon nhiệt phân để bao phủ bề mặt của vật liệu hoạt tính điện cực dương, trong đó độ cầu của vật liệu điện cực dương bằng 0,8 hoặc cao hơn.

Điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo sáng chế là điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp, trong đó điện cực dương này bao gồm: bộ góp dòng điện cực; và lớp hỗn hợp điện cực dương được tạo thành trên bộ góp dòng điện cực, trong đó lớp hỗn hợp điện cực dương bao gồm vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp nêu trên.

Pin Li-ion thứ cấp theo sáng chế là pin Li-ion thứ cấp bao gồm: điện cực dương; điện cực âm; và chất điện phân không chứa nước, trong đó điện cực dương là điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo sáng chế.

Hiệu quả của sáng chế

Trong phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo sáng chế, sự kết dính của vật liệu hoạt tính điện cực dương vào bề mặt vách bên trong của lò quay, sự nung kết giữa các hạt sơ cấp, sự hình thành bột mịn, và vấn đề tương tự có thể được ngăn ngừa.

Với vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo sáng chế, pin Li-ion thứ cấp có thể được thực hiện, trong đó dung lượng xả cao và điện trở nạp-xả dòng điện một chiều thấp.

Điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo sáng chế bao gồm vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo sáng chế. Do vậy, điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp không có sự bất đồng đều trong hợp chất có thể được tạo ra.

Pin Li-ion thứ cấp theo sáng chế bao gồm điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo sáng chế. Do vậy, pin Li-ion thứ cấp có thể được tạo ra trong đó dung lượng xả cao và điện trở nạp-xả dòng điện một chiều thấp.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp, vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp, điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp, và pin Li-ion thứ cấp theo sáng chế.

Phương án sẽ được mô tả chi tiết nhằm dễ dàng hiểu được ý tưởng của sáng chế,

nhưng sáng chế không bị giới hạn ở đó trừ khi được chỉ ra khác đi.

Phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp

Phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này là phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp bao gồm lớp phủ cacbon nhiệt phân (lớp phủ chứa cacbon), phương pháp này bao gồm bước xử lý nhiệt để phân hủy hợp chất hữu cơ bằng nhiệt sử dụng lò quay, hợp chất hữu cơ này là nguồn cacbon để tạo thành lớp phủ cacbon nhiệt phân.

Tốt hơn là phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này bao gồm: bước thực hiện xử lý phân tán hỗn hợp thứ nhất (chất lỏng phối trộn) bao gồm vật liệu hoạt tính điện cực dương và dung môi phân tán để điều chế chất phân tán (chất lỏng phân tán) trong đó giá trị khoảng biên độ phân bố đường kính hạt của vật liệu hoạt tính điện cực dương bằng 0,5 hoặc cao hơn và bằng 1,0 hoặc thấp hơn; bước tạo thành hỗn hợp thứ hai (chất lỏng phối trộn) bao gồm chất phân tán này và hợp chất hữu cơ làm nguồn cacbon, và làm khô hỗn hợp thứ hai để thu được thể hạt có độ cầu bằng 0,8 hoặc cao hơn; và bước xử lý nhiệt trong đó thể hạt được nung (được nung ủ) để phân hủy hợp chất hữu cơ bằng nhiệt và thu được vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp trong đó độ cầu của vật liệu điện cực bằng 0,8 hoặc cao hơn và bề mặt của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ bằng lớp phủ cacbon nhiệt phân.

Trong phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này, tốt hơn là vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp thu được bao gồm vật liệu hoạt tính điện cực dương chứa olivin. Tức là, trong phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này, tốt hơn là vật liệu hoạt tính điện cực dương chứa olivin được sử dụng làm vật liệu hoạt tính điện cực dương.

Các ví dụ về vật liệu hoạt tính điện cực dương chứa olivin bao gồm hợp chất có công thức $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ (trong đó A đại diện cho ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Co, Mn, Ni, Fe, Cu, và Cr, D đại diện cho ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sc, Y, và các nguyên tố đất hiếm, $0,9 < x < 1,1$, $0 < y \leq 1$, $0 \leq z < 1$, và $0,9 < y + z < 1,1$).

Các hạt được tạo thành từ hợp chất có công thức $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ (sau đây, được gọi là “các hạt $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ ”) được tạo ra như sau.

Ví dụ, tốt hơn là các hạt $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ thu được bằng cách cho nguồn Li, nguồn A, nguồn D và nguồn PO_4 vào trong nước sao cho tỷ lệ phân tử gam $x:y+z$ của nguồn này là 1:1, khuấy các thành phần này để thu được dung dịch tiền chất $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$, đặt dung dịch tiền chất này vào trong đồ chứa chịu áp, và thực hiện xử lý thủy nhiệt ở nhiệt độ và áp suất cao, ví dụ, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120°C đến 250°C và 0,2 MPa khoảng từ 1 đến 24 giờ.

Trong trường hợp này, bằng cách điều chỉnh nhiệt độ, áp suất, và thời gian trong khi xử lý thủy nhiệt, đường kính hạt của các hạt $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ có thể được kiểm soát theo đường kính mong muốn.

Trong trường hợp này, về nguồn Li, ví dụ, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm muối axit vô cơ của lithi như: lithi hydroxit (LiOH), lithi cacbonat (Li_2CO_3), lithi clorua (LiCl), hoặc lithi phosphat (Li_3PO_4) và muối axit hữu cơ của lithi như lithi axetat (LiCH_3COO) hoặc lithi oxalat ($(\text{COOLi})_2$).

Trong số các muối này, lithi clorua hoặc lithi axetat được ưu tiên xét trên quan điểm thu được pha dung dịch đồng nhất.

Ở đây, với nguồn A, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm nguồn Co được tạo thành từ hợp chất coban, nguồn Mn được tạo thành từ hợp chất mangan, nguồn Ni được tạo thành từ hợp chất niken, nguồn Fe được tạo thành từ hợp chất sắt, nguồn Cu được tạo thành từ hợp chất đồng, và nguồn Cr được tạo thành từ hợp chất crom được ưu tiên. Ngoài ra, về nguồn D, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm nguồn Mg được tạo thành từ hợp chất magie, nguồn Ca được tạo thành từ hợp chất canxi, nguồn Sr được tạo thành từ hợp chất stronti, nguồn Ba được tạo thành từ hợp chất bari, nguồn Ti được tạo thành từ hợp chất titan, nguồn Zn được tạo thành từ hợp chất kẽm, nguồn B được tạo thành từ hợp chất bo, nguồn Al được tạo thành từ hợp chất nhôm, nguồn Ga được tạo thành từ hợp chất gali, nguồn In được tạo thành từ hợp chất indi, nguồn Si được tạo thành từ hợp chất silic, nguồn Ge được tạo thành từ hợp chất germani, nguồn Sc được tạo thành từ hợp chất scandi, và nguồn Y được tạo thành từ hợp chất ytri được ưu tiên.

Về nguồn Co, muối Co được ưu tiên. Ví dụ, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm coban (II) clorua (CoCl_2), coban (II) sulfat (CoSO_4), coban (II) nitrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), coban (II) axetat ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), và các hydrat của nguồn này được ưu tiên sử dụng.

Về nguồn Mn, muối Mn được ưu tiên. Ví dụ, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm Mangan (II) clorua (MnCl_2), mangan (II) sulfat (MnSO_4), mangan (II) nitrat ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$), mangan (II) axetat ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), và các hydrat của nguồn này được ưu tiên sử dụng. Trong số các nguồn này, mangan sulfat được ưu tiên xét trên quan điểm thu được pha dung dịch đồng nhất.

Về nguồn Ni, muối Ni được ưu tiên. Ví dụ, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm niken (II) clorua (NiCl_2), niken (II) sulfat (NiSO_4), niken (II) nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), niken (II) axetat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), và các hydrat của nguồn này được ưu tiên.

Về nguồn Fe, ví dụ, hợp chất sắt có hóa trị hai hoặc hydrat của nguồn này như sắt (II) clorua (FeCl_2), sắt (II) sulfat (FeSO_4), hoặc sắt (II) axetat ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), hợp chất sắt có hóa trị ba như sắt (III) nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), sắt (III) clorua (FeCl_3), hoặc sắt (III) xitrat ($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$), hoặc lithi sắt phosphat được sử dụng.

Về nguồn Cu, ví dụ, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm đồng (II) clorua (CuCl_2), đồng (II) sulfat (CuSO_4), đồng (II) nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), đồng (II) axetat ($\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$), và các hydrat của nguồn này được ưu tiên.

Về nguồn Cr, ví dụ, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm crom (II) clorua (CrCl_2), crom (III) sulfat ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$), crom (II) nitrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$), crom (II) axetat ($\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$), và các hydrat của nguồn này được ưu tiên.

Về nguồn Mg, ví dụ, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm Magie (II) clorua (MgCl_2), magie (II) sulfat (MgSO_4), magie (II) nitrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), magie (II) axetat ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), và các hydrat của nguồn này được ưu tiên.

Về nguồn Ca, ví dụ, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm canxi (II) clorua (CaCl_2), canxi (II) sulfat (CaSO_4), canxi (II) nitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), canxi (II) axetat ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), và các hydrat của nguồn này được ưu tiên.

Về nguồn Sr, ví dụ, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm stronti cacbonat (SrCO_3), stronti sulfat (SrSO_4), và stronti hydroxit ($\text{Sr}(\text{OH})_2$) được ưu tiên.

Về nguồn Ba, ví dụ, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm bari (II) clorua (BaCl_2), bari (II) sulfat (BaSO_4), bari (II) nitrat ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), bari (II) axetat ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), và các hydrat của nguồn này được ưu tiên.

Về nguồn Ti, ví dụ, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm titan clorua (TiCl_4 , TiCl_3 , và TiCl_2), titan oxit (TiO), và các hydrat của nguồn này được ưu tiên.

Về nguồn Zn, muối Zn được ưu tiên. Ví dụ, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm kẽm (II) clorua (ZnCl_2), kẽm (II) sulfat (ZnSO_4), kẽm (II) nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), kẽm (II) axetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), và các hydrat của nguồn này được ưu tiên.

Về nguồn B, ví dụ, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất bo dạng clorua, sulfat, nitrat, axetat, hydroxit, oxit và dạng tương tự được ưu tiên.

Về nguồn Al, ví dụ, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất nhôm dạng clorua, sulfat, nitrat, axetat, hydroxit và dạng tương tự được ưu tiên.

Về nguồn Ga, ví dụ, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất gali dạng clorua, sulfat, nitrat, axetat, hydroxit và dạng tương tự được ưu tiên.

Về nguồn In, ví dụ, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất indi dạng clorua, sulfat, nitrat, axetat, hydroxit và dạng tương tự được ưu tiên.

Về nguồn Si, ví dụ, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm natri silicat, kali silicat, siic tetracolorua (SiCl_4), các silicat, và các hợp chất silic hữu cơ được ưu tiên.

Về nguồn Ge, ví dụ, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất germani dạng clorua, sulfat, nitrat, axetat, hydroxit, oxit và hợp chất tương tự được ưu tiên.

Về nguồn Sc, ví dụ, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất scandi dạng clorua, sulfat, nitrat, axetat, hydroxit, oxit và dạng tương tự được ưu tiên.

Về nguồn Y, ví dụ, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất ytri dạng clorua, sulfat, nitrat, axetat, hydroxit, oxit và dạng tương tự được ưu tiên.

Về nguồn PO_4 , ví dụ, ít nhất là một nguồn được chọn từ nhóm bao gồm phospho vàng, phospho đỏ, các axit phosphoric như axit octophosphoric (H_3PO_4) hoặc axit metaphosphoric (HPO_3), amoni dihydro phosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), diamoni hydro

phosphat $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$, amoni phosphat $((\text{NH}_4)_3\text{PO}_4)$, lithi phosphat (Li_3PO_4) , dilithi hydro phosphat $(\text{Li}_2\text{HPO}_4)$, lithi dihydro phosphat $(\text{LiH}_2\text{PO}_4)$, và các hydrat của nguồn này được ưu tiên.

Cụ thể, axit octophosphoric được ưu tiên do dễ dàng tạo thành pha dung dịch đồng nhất.

Tiếp theo, vật liệu hoạt tính điện cực dương (ví dụ, các hạt $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$) và dung môi phân tán được trộn với nhau để tạo thành hỗn hợp, và hỗn hợp này được phân tán để điều chế chất lỏng phân tán trong đó giá trị khoảng biên độ phân bố đường kính hạt của vật liệu hoạt tính điện cực dương bằng 0,5 hoặc cao hơn và bằng 1,0 hoặc thấp hơn (bước điều chế chất lỏng phân tán).

Giá trị khoảng biên độ phân bố đường kính hạt của vật liệu hoạt tính điện cực dương trong chất lỏng phân tán tốt hơn là bằng 0,5 hoặc cao hơn và bằng 3,0 hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là bằng 0,6 hoặc cao hơn và bằng 2,0 hoặc thấp hơn, và tốt nhất là bằng 0,7 hoặc cao hơn và bằng 1,0 hoặc thấp hơn.

Khi giá trị khoảng biên độ phân bố đường kính hạt của vật liệu hoạt tính điện cực dương trong chất lỏng phân tán thấp hơn 0,5, độ rộng tăng và mật độ năng lượng giảm do chênh lệch nhỏ về đường kính hạt trong thể hạt. Mặt khác, khi giá trị khoảng biên độ phân bố đường kính hạt của vật liệu hoạt tính điện cực dương trong chất lỏng phân tán cao hơn 3,0, các hạt kết tụ vẫn còn trong thể hạt, sự nung kết xảy ra trong khi nung, và dung lượng điện giảm do giảm diện tích bề mặt.

Giá trị khoảng biên độ phân bố đường kính hạt của vật liệu hoạt tính điện cực dương trong chất lỏng phân tán đề cập đến giá trị có thể thu được, bằng cách tính toán, theo công thức sau đây sử dụng đường kính hạt (D90) thu được với phần trăm thể tích tích lũy bằng 90% theo thể tích, đường kính hạt (D50) thu được với phần trăm thể tích tích lũy bằng 50% theo thể tích, và đường kính hạt (D10) thu được với phần trăm thể tích tích lũy bằng 10% theo thể tích, trong đó các đường kính này thu được từ phân bố đường kính hạt theo thể tích của vật liệu hoạt tính điện cực dương.

$$\text{Giá trị khoảng biên độ} = (\text{D90}-\text{D10})/\text{D50}$$

Giá trị khoảng biên độ có thể thu được bằng cách đánh giá hỗn hợp phân tán bao gồm vật liệu hoạt tính điện cực dương và dung môi phân tán.

Phân bố đường kính hạt theo thể tích của vật liệu hoạt tính điện cực dương được đo sử dụng phương pháp theo JIS Z 8825 “Các phương pháp nhiễu xạ laze - Phân tích kích thước hạt”.

Phương pháp phân tán hỗn hợp gồm vật liệu hoạt tính điện cực dương và hỗn hợp này không bị giới hạn cụ thể, và tốt hơn là thiết bị có thể giải phóng trạng thái kết tụ của vật liệu hoạt tính điện cực dương, có thể phân tán đồng đều vật liệu hoạt tính điện cực dương trong dung môi phân tán, và có thể tác động vào năng lượng phân tán sao cho giá trị khoảng biên độ phân bố đường kính hạt của vật liệu hoạt tính điện cực dương trong chất lỏng phân tán bằng 0,5 hoặc cao hơn và bằng 3,0 hoặc thấp hơn được ưu tiên. Các ví dụ về thiết bị này bao gồm máy khuấy, máy nghiền hạt sử dụng các hạt zircon oxit, máy nghiền bi, máy đồng hóa, máy phân tán bằng siêu âm, máy nhào, máy nghiền ba trục, và máy trộn ly tâm. Cụ thể, khi máy nghiền hạt liên tục được sử dụng làm máy phân tán, chất lỏng có thể được lấy mẫu trong khi phân tán. Do vậy, thời gian tại đó giá trị khoảng biên độ nằm trong khoảng định trước có thể được thiết đặt làm điểm kết thúc, và giá trị khoảng biên độ có thể được điều chỉnh dễ dàng.

Thời gian yêu cầu cho xử lý phân tán không bị giới hạn cụ thể miễn là phù hợp cho phân tán đồng đều vật liệu hoạt tính điện cực dương trong dung môi phân tán.

Tỷ lệ pha trộn (tỷ lệ khối lượng; vật liệu hoạt tính điện cực dương/dung môi phân tán) giữa vật liệu hoạt tính điện cực dương và dung môi phân tán tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1/9 đến 7/3 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2/8 đến 6/4.

Dung môi phân tán không bị giới hạn cụ thể miễn là vật liệu hoạt tính điện cực dương có thể được phân tán đồng đều trong đó. Ví dụ, dung môi bao gồm nước là thành phần chính được ưu tiên.

Dung môi bao gồm nước là thành phần chính có thể hoặc chỉ là nước hoặc tùy ý là dung môi chứa nước bao gồm dung môi chứa nước như rượu.

Dung môi chứa nước không bị giới hạn cụ thể miễn là muối lithi, muối kim loại bao gồm Fe, muối kim loại bao gồm Mn, muối kim loại bao gồm M, và hợp chất phosphat có thể hòa tan trong đó. Các ví dụ về dung môi chứa nước bao gồm nước; rượu như metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol (rượu isopropylic: IPA), butanol, pentanol, hexanol, octanol, và rượu diacetone; este như etyl axetat, butyl axetat, etyl lactat,

propylen glycol monometyl ete axetat, propylen glycol monoetyl ete axetat, và γ -butyrolacton; ete như dietyl ete, etylen glycol monometyl ete (metyl xenlosolve), etylen glycol monoetyl ete (etyl xenlosolve), etylen glycol monobutyl ete (butyl xenlosolve), dietylen glycol monometyl ete, và dietylen glycol monoetyl ete; các keton như axeton, metyl etyl keton (MEK), metyl isobutyl keton (MIBK), axetyl axeton, và xyclohexanon; amit như dimetylformamit, N,N-dimetylxetoaxetamit, và N-metylpyrolidon; và glycol như etylen glycol, dietylen glycol, và propylen glycol. Trong số các dung môi này, một loại có thể được sử dụng một mình, hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều loại có thể được sử dụng.

Tiếp theo, chất lỏng phân tán và hợp chất hữu cơ làm nguồn cacbon được mô tả bên trên được trộn với nhau để tạo ra một hỗn hợp (huyền phù), và hỗn hợp này được làm khô để thu được thể hạt có độ cầu bằng 0,8 hoặc cao hơn (bước tạo ra thể hạt).

Phương pháp pha trộn chất lỏng phân tán và hợp chất hữu cơ không bị giới hạn cụ thể, và tốt hơn là thiết bị có thể pha trộn đồng đều chất lỏng phân tán và hợp chất hữu cơ được sử dụng. Các ví dụ về thiết bị này bao gồm máy khuấy, máy nghiền hạt sử dụng các hạt ziricon oxit, máy nghiền bi, máy đồng hóa, máy phân tán bằng siêu âm, máy nhào, máy nghiền ba trục, và máy trộn ly tâm.

Thời gian cần cho xử lý pha trộn không bị giới hạn cụ thể miễn là phù hợp cho pha trộn đồng đều chất lỏng phân tán và hợp chất hữu cơ.

Sau khi pha trộn, hàm lượng cacbon trong hợp chất hữu cơ tốt hơn là bằng 2 phần khối lượng hoặc nhiều hơn và bằng 20 phần khối lượng hoặc ít hơn và tốt hơn là bằng 4 phần khối lượng hoặc nhiều hơn và bằng 10 phần khối lượng hoặc ít hơn tính trên 100 phần khối lượng của vật liệu hoạt tính điện cực dương.

Các ví dụ về hợp chất hữu cơ bao gồm rượu polyvinyllic, polyvinyl pyrolidon, xenluloza, tinh bột, gelatin, cacboxymetyl xenluloza, metyl xenluloza, hydroxymetyl xenluloza, hydroxyetyl xenluloza, axit polyacrylic, axit polystyren sulfonic, polyacrylamit, polyvinyl axetat, glucoza, fructoza, galactoza, mannoza, maltoza, sucroza, lactoza, glycogen, pectin, axit alginic, glucomannan, chitin, axit hyaluronic, chondroitin, agaroza, polyete, và polyol.

Các ví dụ về polyol bao gồm polyetylen glycol, polypropylen glycol,

polyglyxerin, và glyxerin.

Hỗn hợp gồm chất lỏng phân tán và hợp chất hữu cơ được làm khô để thu được thể hạt có độ cầu bằng 0,8 hoặc cao hơn. Phương pháp làm khô không bị giới hạn cụ thể miễn là dung môi phân tán có thể được loại ra khỏi hỗn hợp này. Khi các hạt kết tụ được tạo ra, thể hạt có thể được làm khô bằng phương pháp sấy phun sử dụng máy sấy phun. Ví dụ, phương pháp phun hỗn hợp trong môi trường nhiệt độ cao ở 50°C hoặc cao hơn và ở 300°C hoặc thấp hơn để thu được vật liệu khô dạng hạt hoặc vật liệu khô dạng hạt có thể được sử dụng.

Độ cầu của thể hạt đề cập đến giá trị thu được bằng cách chia độ dài chu vi của hình tròn có diện tích bằng với diện tích lõi ra của hình ảnh hạt cho độ dài ngoại biên của hình ảnh hạt. Khi thể hạt có hình tròn đều, thì độ cầu bằng 1, và khi hình dạng của thể hạt khác so với dạng hình tròn, thì độ cầu làm giảm.

Độ cầu của thể hạt được tính bằng cách đo các diện tích và độ dài ngoại biên của 100 hạt trên ảnh quét hiển vi điện tử nhờ phân tích hình ảnh và thu được độ cầu trung bình của các thể hạt tương ứng.

Tiếp theo, thể hạt được nung (xử lý nhiệt) sử dụng lò quay, và hợp chất hữu cơ làm nguồn cacbon để tạo thành lớp phủ cacbon nhiệt phân được phân hủy bằng nhiệt (bước xử lý nhiệt) để thu được vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp trong đó độ cầu bằng 0,8 hoặc cao hơn và bề mặt của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ bằng lớp phủ cacbon nhiệt phân.

Ví dụ, lò quay bao gồm: phần xử lý nhiệt có thân lò hình trụ; phần nạp dùng để nạp thể hạt (vật liệu cần được xử lý) vào trong thân lò; và phần xả dùng để xả thể hạt ra khỏi thân lò.

Các ví dụ về phương pháp nung thể hạt sử dụng lò quay bao gồm phương pháp sau. Thể hạt được nạp vào trong phần trên của thân lò, thể hạt được nung trong khi cho khí áp suất dương thổi vào bên trong thân lò và di chuyển thể hạt từ phần trên đến phần dưới của thân lò, và thể hạt đã nung này được xả khỏi phần dưới của thân lò. Thể hạt được xả ra khỏi phần dưới của thân lò được làm nguội bằng cách cho thể hạt đi qua bộ làm nguội.

Phương pháp nạp thể hạt vào trong lò quay không bị giới hạn cụ thể, và phương

pháp nạp này thay đổi tùy theo góc nghiêng của thể hạt. Khi góc nghiêng của thể hạt lớn, thể hạt không thể được nạp một cách trôi chảy vào trong thân lò do hiện tượng bắc cầu giữa thể hạt và thiết bị nạp trên phần nạp của lò quay. Loại thiết bị nạp không bị giới hạn cụ thể, và các ví dụ về thiết bị này bao gồm loại trục vít, loại rung, loại đẩy, và loại vận chuyển bằng khí nén.

Nhiệt độ nung thể hạt trong thân lò tốt nhất là bằng 400°C hoặc cao hơn và bằng 1000°C hoặc thấp hơn và tốt hơn là bằng 600°C hoặc cao hơn và bằng 800°C hoặc thấp hơn.

Không ưu tiên nhiệt độ nung thấp hơn 400°C sở dĩ như vậy là vì phản ứng phân hủy hợp chất hữu cơ có trong thể hạt không diễn ra đầy đủ, sự cacbon hóa của hợp chất hữu cơ là không đầy đủ, và sản phẩm được tạo ra do phản ứng phân hủy này là sản phẩm phân hủy hữu cơ có điện trở cao. Mặt khác, không ưu tiên nhiệt độ nung cao hơn 1000°C sở dĩ như vậy là vì thành phần cấu thành thể hạt, ví dụ, lithi (Li) bị bay hơi do đó hợp phần này thay đổi, sự tăng sinh hạt trong thể hạt được thúc đẩy, dung lượng xả ở tốc độ nạp-xả cao giảm đi, và khó thu được đủ hiệu suất về tốc độ nạp và xả.

Thời gian (thời gian nung) theo đó thể hạt duy trì trong thân lò tốt hơn là bằng 0,5 giờ hoặc lâu hơn và bằng 6 giờ hoặc ngắn hơn và tốt hơn nữa là bằng 0,5 giờ hoặc lâu hơn và bằng 2 giờ hoặc ngắn hơn. Khi thời gian nung bằng 0,5 giờ hoặc lâu hơn, thể hạt được nung một cách đầy đủ, và thời gian theo đó thể hạt tiếp xúc với khí áp suất dương là dài. Do vậy, độ kết tinh của thể hạt được cải thiện, và hàm lượng nguyên liệu chưa phản ứng và nước giảm đi. Khi thể hạt này được sử dụng làm vật liệu điện cực dương, tỷ trọng của lớp hỗn hợp điện cực dương tăng lên, và lực liên kết giữa lớp hỗn hợp điện cực dương và bộ góp dòng điện cực được cải thiện.

Thân lò được bố trí theo trạng thái nằm nghiêng, và thể hạt được nung trong khi vận chuyển thể hạt này từ phần trên (phía phần đỉnh, phía đầu) đến phần dưới (phía phần đáy, phía cuối). Ngoài ra, khí áp suất dương (áp suất cao hơn áp suất không khí) được cung cấp cho thân lò. Tốt hơn là khí áp suất dương trong thân lò có áp suất cao, áp suất này cao hơn áp suất không khí từ 0,01 kPa đến 1 kPa.

Khi áp suất trong thân lò thấp hơn áp suất không khí, không khí bên ngoài bao gồm các tạp chất như nước hoặc oxy xâm nhập vào thân lò. Khi thể hạt được nung trong

môi trường, trong đó hàm lượng nước cao được sử dụng làm vật liệu điện cực dương, lực liên kết giữa lớp hỗn hợp điện cực dương và bộ góp dòng điện cực suy giảm. Ngoài ra, oxy oxy hóa vật liệu điện cực dương khiến cho các đặc tính điện hóa suy giảm, và oxy hóa thân lò khiến cho độ bền suy giảm. Mặt khác, không ưu tiên áp suất trong thân lò quá cao xét trên quan điểm về tính an toàn.

Khí áp suất dương được cung cấp cho thân lò được xả qua cửa xả khí áp suất dương bên trên được bố trí ở phần trên (phía phần đỉnh) của phần xử lý nhiệt hoặc cửa xả khí áp suất dương bên dưới được bố trí ở phần dưới (phía phần đáy) của phần xử lý nhiệt. Ở đây, phía trên của phần xử lý nhiệt đề cập đến phía (phần trên) trong đó phần nạp vật liệu cần được xử lý hiện diện so với trung điểm của phần xử lý nhiệt tính theo chiều dọc, và phía dưới của phần xử lý nhiệt đề cập đến phía (phần dưới) trong đó phần xả vật liệu cần được xử lý hiện diện so với trung điểm của phần xử lý nhiệt tính theo chiều dọc. Xét trên quan điểm về việc loại bỏ nước có trong thân lò, có lợi là 50% khí áp suất dương hoặc cao hơn tính trên tổng lượng khí áp suất dương cần được xả ra, được xả qua cửa xả khí áp suất dương bên trên.

Tốt hơn là khí áp suất dương được làm cho di chuyển theo chiều từ phần dưới đến phần trên của thân lò. Khí áp suất dương được cung cấp cho phần dưới của thân lò và được xả ra từ phần trên của thân lò. Theo quan điểm về việc thu thập và loại bỏ bột cacbon mịn và các bột mịn khác, có lợi là khí áp suất dương trong thân lò được bơm vào và được xả ra di chuyển theo chiều ngược với sự di chuyển của vật liệu cần được xử lý. Bột cacbon mịn có thể bao gồm trong vật liệu hoạt tính điện cực dương hoặc có thể được tạo ra khi thân lò được tạo thành từ vật liệu cacbon bị khắc ăn mòn.

Khí áp suất dương ít nhất là một khí được chọn từ nhóm bao gồm nitơ (N_2), cacbon dioxit (CO_2), hydro (H_2), heli (He), neon (Ne), argon (Ar), krypton (Kr), xenon (Xe), và radon (Rn). Với khí áp suất dương, hỗn hợp của nitơ và butan cũng có thể được sử dụng.

Trong khí áp suất dương, hợp chất cacbon dạng khí cũng có thể được pha trộn vào. Trong trường hợp này, có hiệu quả là bề mặt của vật liệu hoạt tính điện cực dương không được phủ lớp phủ cacbon nhiệt phân đầy đủ có thể được cải thiện. Ngoài ra, hợp chất cacbon dạng khí có chức năng ngăn ngừa các tổn hại do sự oxy hóa của vật liệu hoạt tính điện cực dương và sự oxy hóa của thân lò. Các ví dụ về hợp chất cacbon dạng

khí bao gồm khí hydrocacbon như metan, etan, butan, hoặc propan.

Nồng độ oxy trong thân lò tốt hơn là bằng 200 ppm hoặc thấp hơn và tốt hơn nữa là bằng 100 ppm hoặc thấp hơn.

Khi nồng độ oxy trong thân lò bằng 200 ppm hoặc thấp hơn, có một vấn đề là vật liệu hoạt tính điện cực dương hoặc thân lò bị oxy hóa.

Các ví dụ về vật liệu làm thân lò bao gồm kim loại, gốm, và cacbon. Trong quá trình nung thể hạt, vách bên trong của thân lò cọ xát với thể hạt bị hao mòn do vậy bột mịn được tạo ra, và bột mịn này bị kết hợp vào thể hạt dưới dạng các tạp chất. Do vậy, để ngăn ngừa sự kết hợp của bột mịn, tốt hơn là bề mặt bên trong của thân lò tiếp xúc với thể hạt được tạo thành từ cacbon.

Độ cầu của vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp đề cập đến giá trị thu được bằng cách chia độ dài chu vi của hình tròn có diện tích bằng với diện tích lõi ra của vật liệu điện cực dương cho độ dài ngoại biên của vật liệu điện cực dương theo hình ảnh hạt. Khi vật liệu điện cực dương có hình tròn đều, độ cầu bằng 1, và khi hình dạng của vật liệu điện cực dương khác so với dạng hình tròn, độ cầu làm giảm đi.

Độ cầu của vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp được đo sử dụng phương pháp giống với phương pháp đo độ cầu của thể hạt.

Trong phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này, bằng cách tạo thành thể hạt bao gồm vật liệu hoạt tính điện cực dương và hợp chất hữu cơ làm nguồn cacbon để duy trì độ chảy của thể hạt, sự kết dính của vật liệu hoạt tính điện cực dương với bề mặt vách bên trong của lò quay có thể được ngăn ngừa, và sự bám dính của các hạt sơ cấp bao gồm vật liệu hoạt tính điện cực dương (các hạt sơ cấp) và lớp phủ cacbon nhiệt phân dùng để phủ lên bề mặt của vật liệu hoạt tính điện cực dương có thể được ngăn ngừa. Kết quả là, sự nung kết giữa các hạt sơ cấp này có thể được ngăn ngừa, và sự nứt vỡ của thể hạt có thể được ngăn ngừa. Ngoài ra, bằng cách nung thể hạt sử dụng lò quay, thể hạt được khuấy trộn do chuyển động quay của lò quay và trở nên tiếp xúc đồng đều với không khí. Kết quả là, sự đồng nhất hóa của thể hạt có thể đạt được. Do sự đồng nhất hóa của thể hạt, sự thay đổi về các đặc tính gây ra bởi sự không đồng đều khi nung phụ thuộc vào các vị trí phức hồi là một vấn đề trong lò ống có thể được giảm bớt.

Ngoài ra, trong phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này, hỗn hợp gồm vật liệu hoạt tính điện cực dương và dung môi phân tán được phân tán để điều chế chất lỏng phân tán, và chất lỏng phân tán và hợp chất hữu cơ làm nguồn cacbon được trộn với nhau để tạo ra một hỗn hợp (huyền phù). Kết quả là, khi hỗn hợp này được làm khô để tạo thành thể hạt, liên kết giữa các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương gây ra do sự kết tụ có thể được ngăn ngừa. Ngoài ra, do hợp chất hữu cơ có chức năng như một chất liên kết, nên thể hạt không có khả năng nứt vỡ.

Vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp

Vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này là vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp được tạo ra sử dụng phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này, vật liệu điện cực dương bao gồm: vật liệu hoạt tính điện cực dương; và lớp phủ cacbon nhiệt phân để bao phủ bề mặt của vật liệu hoạt tính điện cực dương, trong đó độ cầu bằng 0,8 hoặc cao hơn.

Tốt hơn là vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này bao gồm vật liệu hoạt tính điện cực dương chứa olivin. Tức là, trong vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này, tốt hơn là vật liệu hoạt tính điện cực dương chứa olivin được tạo ra làm vật liệu hoạt tính điện cực dương.

Vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này bao gồm thể hạt được tạo thành từ các hạt sơ cấp bao gồm vật liệu hoạt tính điện cực dương (các hạt sơ cấp) và lớp phủ cacbon nhiệt phân dùng để phủ lên bề mặt của vật liệu hoạt tính điện cực dương. Sau đây, các hạt sơ cấp bao gồm vật liệu hoạt tính điện cực dương (các hạt sơ cấp) và lớp phủ cacbon nhiệt phân dùng để phủ lên bề mặt của vật liệu hoạt tính điện cực dương sẽ được gọi là “các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon”.

Trong vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này, độ cầu tốt hơn là bằng 0,8 hoặc cao hơn và tốt hơn nữa là 0,9 hoặc cao hơn.

Khi độ cầu của vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp bằng 0,8 hoặc cao hơn, các đặc tính xử lý trong khi tạo ra điện cực có thể được cải thiện, và tỷ

trọng điện cực có thể được cải thiện.

Trong vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này, đường kính hạt trung bình của các hạt sơ cấp trong vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon bằng 30 nm hoặc lớn hơn và bằng 500 nm hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là bằng 50 nm hoặc lớn hơn và bằng 400 nm hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là bằng 50 nm hoặc lớn hơn và bằng 300 nm hoặc nhỏ hơn.

Ở đây, lý do tại sao đường kính hạt trung bình của các hạt sơ cấp trong vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon nằm trong khoảng được mô tả bên trên là như sau. Khi kích thước hạt sơ cấp trung bình bằng 30 nm hoặc lớn hơn, sự gia tăng lượng cacbon gây ra bởi sự gia tăng vượt quá diện tích bề mặt cụ thể có thể được ngăn ngừa. Mặt khác, khi kích thước hạt sơ cấp trung bình bằng 500 nm hoặc nhỏ hơn, độ dẫn electron và hiệu suất phân tán ion có thể được cải thiện do diện tích bề mặt cụ thể lớn.

Đường kính hạt trung bình của các hạt sơ cấp trong vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon có thể thu được bằng cách đo đường kính hạt của 200 hạt sơ cấp bất kỳ hoặc nhiều hơn sử dụng kính hiển vi quét điện tử (scanning electron microscope-SEM) và thu được trị số trung bình của chúng.

Trong vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này, đường kính hạt trung bình của thể hạt được tạo thành từ các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon bằng 0,5 μm hoặc lớn hơn và bằng 60 μm hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là bằng 1 μm hoặc lớn hơn và bằng 20 μm hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là bằng 1 μm hoặc lớn hơn và bằng 10 μm hoặc nhỏ hơn.

Ở đây, lý do tại sao đường kính hạt trung bình của thể hạt nằm trong khoảng được mô tả bên trên là như sau. Trong trường hợp trong đó đường kính hạt trung bình của thể hạt bằng 0,5 μm hoặc lớn hơn, khi vật liệu điện cực dương, chất hỗ trợ dẫn điện, nhựa liên kết (chất liên kết), và dung môi được trộn với nhau để tạo ra vật liệu điện cực dương dạng bột nhão dùng cho các pin Li-ion thứ cấp, lượng pha trộn giữa chất hỗ trợ dẫn điện và chất liên kết có thể được giảm bớt, và dung lượng pin của pin Li-ion thứ cấp cho mỗi đơn vị khối lượng của lớp hỗn hợp điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp có thể được tăng lên. Mặt khác, khi đường kính hạt trung bình của thể hạt bằng 60 μm hoặc

nhỏ hơn, độ phân tán và độ đồng đều của chất hỗ trợ dẫn điện hoặc chất liên kết có trong lớp hỗn hợp điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp có thể được cải thiện. Kết quả là, trong pin Li-ion thứ cấp trong đó vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này được sử dụng, dung lượng xả trong khi nạp và xả tốc độ cao có thể được tăng lên.

Đường kính hạt trung bình của thể hạt được đo sử dụng thiết bị phân tích đường kính hạt nhiễu xạ laze sau khi tạo ra vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này dưới dạng huyền phù trong dung môi phân tán trong đó 0,1% khối lượng polyvinyl pyrrolidon được hòa tan trong nước.

Trong vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này, hàm lượng cacbon trong các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon tốt hơn là bằng 0,5% khối lượng hoặc lớn hơn và bằng 2,5% khối lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là bằng 0,8% khối lượng hoặc lớn hơn và bằng 1,3% khối lượng hoặc nhỏ hơn, và tốt nhất là bằng 0,8% khối lượng hoặc lớn hơn và bằng 1,2% phần trăm khối lượng hoặc nhỏ hơn.

Ở đây, lý do tại sao hàm lượng cacbon trong các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon nằm trong khoảng được mô tả bên trên là như sau. Khi hàm lượng cacbon trong các hạt sơ cấp này bằng 0,5% khối lượng hoặc lớn hơn, độ dẫn electron có thể được cải thiện đầy đủ. Mặt khác, khi hàm lượng cacbon trong các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon bằng 2,5% khối lượng hoặc nhỏ hơn, tỷ trọng điện cực có thể được cải thiện.

Hàm lượng cacbon trong các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon được đo sử dụng thiết bị phân tích cacbon (thiết bị phân tích cacbon-lưu huỳnh: EMIA-810W (tên thương mại), được sản xuất bởi Horiba Ltd.).

Trong vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này, độ phủ của lớp phủ cacbon trên các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon tốt hơn là bằng 80% hoặc nhiều hơn, tốt hơn nữa là bằng 85% hoặc nhiều hơn, và tốt nhất là bằng 90% hoặc nhiều hơn. Ở đây, lý do tại sao độ phủ của lớp phủ cacbon trên các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon nằm trong khoảng được mô tả bên trên là như sau. Khi độ phủ của lớp phủ cacbon trên các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon bằng 80% hoặc

nhiều hơn, hiệu quả bao phủ của lớp phủ cacbon có thể thu được đầy đủ.

Độ phủ của lớp phủ cacbon trên các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon được đo, ví dụ, sử dụng kính hiển vi điện tử truyền qua (transmission electron microscope-TEM) hoặc thiết bị phân tích tán xạ năng lượng tia X (energy dispersive X-ray microanalyzer-EDX).

Trong vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này, độ dày của lớp phủ cacbon trên các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon tốt hơn là bằng 0,8 nm hoặc lớn hơn và bằng 5,0 nm hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là bằng 0,9 nm hoặc lớn hơn và bằng 4,5 nm hoặc nhỏ hơn, và tốt nhất là bằng 0,8 nm hoặc lớn hơn và bằng 4,0 nm hoặc nhỏ hơn.

Ở đây, lý do tại sao độ dày của lớp phủ cacbon trên các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon nằm trong khoảng được mô tả bên trên là như sau. Khi độ dày của lớp phủ cacbon trên các hạt sơ cấp này bằng 0,8 nm hoặc lớn hơn, độ dày của lớp phủ cacbon là rất mỏng, và nhờ vậy lớp phủ cacbon có giá trị điện trở như mong muốn có thể được tạo thành. Mặt khác, khi độ dày của lớp phủ cacbon trên các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon bằng 5,0 nm hoặc nhỏ hơn, sự suy giảm dung lượng pin cho mỗi đơn vị khối lượng của vật liệu điện cực có thể được ngăn ngừa.

Độ dày của lớp phủ cacbon trên các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon được đo, ví dụ, sử dụng kính hiển vi điện tử truyền qua (transmission electron microscope-TEM) hoặc thiết bị phân tích tán xạ năng lượng tia X (energy dispersive X-ray microanalyzer-EDX).

Vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này có thể bao gồm một thành phần khác với thể hạt được mô tả bên trên. Các ví dụ về thành phần khác với thể hạt bao gồm chất liên kết được tạo thành từ nhựa liên kết và chất hỗ trợ dẫn điện như muội cacbon, muội axetylen, graphit, muội ketjen, graphit tự nhiên, hoặc graphit nhân tạo.

Diện tích bề mặt cụ thể của thể hạt trong vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này tốt hơn là bằng 6 m²/g hoặc lớn hơn và bằng 30 m²/g hoặc nhỏ hơn và tốt hơn nữa là bằng 10 m²/g hoặc lớn hơn và bằng 20 m²/g hoặc

nhỏ hơn.

Ở đây, lý do tại sao diện tích bề mặt cụ thể của vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này bị giới hạn ở khoảng được mô tả bên trên là như sau. Khi diện tích bề mặt cụ thể bằng $6 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn, tốc độ phân tán của các ion lithi trong vật liệu điện cực dương có thể được tăng lên, và các đặc tính pin của pin Li-ion thứ cấp có thể được cải thiện. Mặt khác, khi diện tích bề mặt cụ thể bằng $30 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc nhỏ hơn, độ dẫn electron có thể được cải thiện.

Diện tích bề mặt cụ thể của vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này được đo bằng phương pháp BET sử dụng sự hấp thụ nitơ (N_2).

Vật liệu hoạt tính điện cực dương chứa olivin

Vật liệu hoạt tính điện cực dương chứa olivin được tạo thành từ hợp chất có công thức $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ (trong đó A đại diện cho ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Co, Mn, Ni, Fe, Cu, và Cr, D đại diện cho ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sc, Y, và các nguyên tố đất hiếm, $0,9 < x < 1,1$, $0 < y \leq 1$, $0 \leq z < 1$, và $0,9 < y+z < 1,1$).

Xét trên quan điểm về dung lượng xả cao và mật độ năng lượng cao, tốt hơn là vật liệu hoạt tính điện cực dương thỏa mãn $0,9 < x < 1,1$, $0 < y \leq 1$, $0 \leq z < 1$, và $0,9 < y+z < 1,1$ trong công thức $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$.

Xét trên quan điểm là lớp hỗn hợp điện cực dương có thể tạo ra điện thế xả cao và độ an toàn cao, Co, Mn, Ni, hoặc Fe được ưu tiên làm A, và Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zn, hoặc Al được ưu tiên làm D.

Ở đây, các nguyên tố đất hiếm đề cập đến 15 nguyên tố bao gồm La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, và Lu là các nguyên tố nhóm lantan.

Đường kính vi tinh thể của vật liệu hoạt tính điện cực dương chứa olivin tốt hơn là bằng 30 nm hoặc lớn hơn và bằng 150 nm hoặc nhỏ hơn và tốt hơn nữa là bằng 50 nm hoặc lớn hơn và bằng 120 nm hoặc nhỏ hơn. Khi đường kính vi tinh thể của vật liệu hoạt tính điện cực dương chứa olivin nhỏ hơn 30 nm , cần một lượng lớn cacbon để bao phủ đủ bề mặt của vật liệu hoạt tính điện cực dương bằng lớp phủ cacbon nhiệt phân. Ngoài ra, do cần một lượng lớn chất liên kết, nên lượng vật liệu hoạt tính điện cực dương trong điện cực dương giảm đi, và dung lượng pin có thể giảm đi. Cũng vậy, lớp phủ

cacbon có thể bong ra do không đủ lực liên kết. Mặt khác, khi đường kính vi tinh thể của vật liệu hoạt tính điện cực dương chứa olivin lớn hơn 150 nm, nội trở của vật liệu hoạt tính điện cực dương tăng quá mức, và do vậy khi pin được tạo thành, dung lượng xả ở tốc độ nạp-xả cao có thể giảm đi.

Đường kính vi tinh thể của vật liệu hoạt tính điện cực dương chứa olivin được tính theo phương trình Scherrer sử dụng độ rộng toàn phần ở nửa cực đại của đỉnh nhiễu xạ và góc nhiễu xạ (2θ) của mặt phẳng (020) trên mẫu nhiễu xạ tia X của bột được đo bằng cách đo nhiễu xạ tia X.

Lớp phủ cacbon

Lớp phủ cacbon là lớp phủ cacbon nhiệt phân thu được bằng cách cacbon hóa hợp chất hữu cơ dưới dạng vật liệu thô. Tốt hơn là nguồn cacbon là vật liệu thô của lớp phủ cacbon thu được từ hợp chất hữu cơ trong đó độ tinh khiết của cacbon bằng 42,00% hoặc cao hơn và bằng 60,00% hoặc thấp hơn.

Trong vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này, theo phương pháp tính toán “độ tinh khiết của cacbon” trong nguồn cacbon là vật liệu thô của lớp phủ cacbon, khi một số loại hợp chất hữu cơ được sử dụng, phương pháp tính toán và bổ sung lượng cacbon (% khối lượng) theo lượng pha trộn của các hợp chất hữu cơ tương ứng dựa trên lượng pha trộn (% khối lượng) của các hợp chất hữu cơ tương ứng và độ tinh khiết (%) đã biết của cacbon và tính toán “độ tinh khiết của cacbon” trong nguồn cacbon theo công thức (1) sau đây dựa trên tổng lượng pha trộn (% khối lượng) và tổng lượng cacbon (% khối lượng của các hợp chất hữu cơ được sử dụng).

Độ tinh khiết của cacbon (%) = Tổng lượng cacbon (% khối lượng)/Tổng lượng pha trộn (% khối lượng) $\times 100$... (1).

Vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này có thể được tạo ra sử dụng phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp. Do vậy, vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp có thể được tạo ra trong đó bề mặt của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ đồng đều bằng lớp phủ cacbon nhiệt phân và các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương không liên kết với nhau do sự kết tụ. Do vậy, với vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này, pin Li-ion thứ cấp có thể được thực hiện trong

đó dung lượng xả cao và điện trở nạp-xả dòng điện một chiều thấp.

Điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp

Điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này bao gồm: bộ góp dòng điện cực; và lớp hỗn hợp điện cực dương (điện cực) được tạo thành trên bộ góp dòng điện cực, trong đó lớp hỗn hợp điện cực dương bao gồm vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này.

Tức là, trong điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này, lớp hỗn hợp điện cực dương được tạo thành trên một bề mặt chính của bộ góp dòng điện cực sử dụng vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này.

Phương pháp sản xuất điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này không bị giới hạn cụ thể miễn là lớp hỗn hợp điện cực dương có thể được tạo thành trên một bề mặt chính của bộ góp dòng điện cực sử dụng vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này. Các ví dụ về phương pháp sản xuất điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này bao gồm phương pháp sau.

Trước tiên, vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này, chất liên kết, chất hỗ trợ dẫn điện, và dung môi được trộn với nhau để tạo ra vật liệu điện cực dương dạng bột nhão dùng cho các pin Li-ion thứ cấp.

Chất liên kết

Chất liên kết không bị giới hạn cụ thể miễn là chất này là chất liên kết dạng nước. Các ví dụ về chất liên kết bao gồm ít nhất chất được chọn từ nhóm bao gồm polyetylen, polypropylen, polyetylen terephtalat, polymetyl metacrylat, vinyl axetat copolyme, styren-butadien latec, acrylic latec, acrylonitril-butadien latec, flo latec, silic latec, và chất tương tự.

Khi tổng khối lượng của vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này, chất liên kết, và chất hỗ trợ dẫn điện được thể hiện theo 100% khối lượng, thì hàm lượng của chất liên kết trong vật liệu điện cực dương dạng bột nhão dùng cho các pin Li-ion thứ cấp tốt hơn là bằng 1% khối lượng hoặc lớn hơn và bằng 10% khối lượng hoặc nhỏ hơn và tốt hơn nữa là bằng 2% khối lượng hoặc lớn hơn và bằng

6% khối lượng hoặc nhỏ hơn.

Chất hỗ trợ dẫn điện

Chất hỗ trợ dẫn điện không bị giới hạn cụ thể, và ví dụ, ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm muối axetylen, muối ketjen, muối lò, và cacbon dạng sợi như sợi cacbon hình thành từ pha hơi (vapor-grown carbon fiber-VGCF) hoặc ống nano cacbon được sử dụng.

Khi tổng khối lượng của vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này, chất liên kết, và chất hỗ trợ dẫn điện được thể hiện theo 100% khối lượng, thì hàm lượng của chất hỗ trợ dẫn điện trong vật liệu điện cực dương dạng bột nhão dùng cho các pin Li-ion thứ cấp tốt hơn là bằng 1% khối lượng hoặc lớn hơn và bằng 15% khối lượng hoặc nhỏ hơn và tốt hơn nữa là bằng 3% khối lượng hoặc lớn hơn và bằng 10% khối lượng hoặc nhỏ hơn.

Dung môi

Dung môi có thể được bổ sung một cách thích hợp vào vật liệu điện cực dương dạng bột nhão dùng cho các pin Li-ion thứ cấp bao gồm vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này để dễ dàng phủ lên đối tượng phủ như bộ góp dòng điện cực bằng bột nhão.

Dung môi chủ yếu được tạo thành từ nước và có thể tùy ý bao gồm dung môi chứa nước như rượu, glycol, hoặc ete trong khoảng trong đó các đặc tính của vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này không suy giảm.

Khi tổng khối lượng của vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này, chất liên kết, và dung môi được thể hiện theo 100 phần khối lượng, thì hàm lượng dung môi trong vật liệu điện cực dương dạng bột nhão dùng cho các pin Li-ion thứ cấp tốt hơn là bằng 60 phần khối lượng hoặc nhiều hơn và bằng 400 phần khối lượng hoặc ít hơn và tốt hơn nữa là bằng 80 phần khối lượng hoặc nhiều hơn và bằng 300 phần khối lượng.

Bằng cách kiểm soát hàm lượng dung môi nằm trong khoảng được mô tả bên trên, vật liệu điện cực dương dạng bột nhão dùng cho các pin Li-ion thứ cấp có khả năng tạo hình điện cực tốt và các đặc tính pin tốt có thể thu được.

Phương pháp pha trộn vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp

theo phương án này, chất liên kết, chất hỗ trợ dẫn điện, và dung môi với nhau không bị giới hạn cụ thể miễn là đó là phương pháp có thể pha trộn đồng đều các thành phần này. Ví dụ, phương pháp sử dụng máy nhào như máy nghiền bi, máy trộn cát, máy trộn ly tâm, máy khuấy son, hoặc máy đồng hóa có thể được sử dụng.

Tiếp theo, một bề mặt chính của bộ góp dòng điện cực được phủ với vật liệu điện cực dương dạng bột nhão dùng cho các pin Li-ion thứ cấp để tạo thành màng phủ trên đó, và màng phủ này được làm khô và được ép. Kết quả là, điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp trong đó lớp hỗn hợp điện cực dương được tạo thành trên bề mặt chính của bộ góp dòng điện cực có thể thu được.

Điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này bao gồm vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này. Do vậy, điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp không có sự bất đồng đều trong hợp phần có thể được tạo ra.

Pin Li-ion thứ cấp

Pin Li-ion thứ cấp theo phương án này bao gồm điện cực dương, điện cực âm, và chất điện phân không chứa nước, trong đó điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo phương án này được đề xuất làm điện cực dương.

Trong pin Li-ion thứ cấp theo phương án, điện cực âm, chất điện phân không chứa nước, thành phần phân tách, và thành phần tương tự không bị giới hạn cụ thể.

Điện cực âm có thể được tạo thành, ví dụ, từ vật liệu điện cực âm như kim loại Li, vật liệu cacbon, hợp kim Li, hoặc $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Ngoài ra, chất điện phân rắn có thể được sử dụng thay cho chất điện phân không chứa nước và thành phần phân tách.

Chất điện phân không chứa nước có thể được điều chế bằng cách pha trộn etylen cacbonat (EC) và etyl metyl cacbonat (EMC) với nhau theo tỷ lệ thể tích 1:1 để thu được dung môi pha trộn, và hòa tan lithi hexafluorophosphat (LiPF_6) trong dung môi pha trộn thu được sao cho nồng độ của chất này là, ví dụ, 1 mol/dm^3 .

Đối với thành phần phân tách, ví dụ, propylen xốp có thể được sử dụng.

Pin Li-ion thứ cấp theo phương án bao gồm điện cực dương dùng cho các pin Li-

ion thứ cấp theo phương án này. Do vậy, dung lượng xả cao và điện trở nạp-xả dòng điện một chiều thấp.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết sử dụng các ví dụ và các ví dụ so sánh, nhưng không bị hạn chế ở các ví dụ sau đây.

Ví dụ sản xuất 1

Sản xuất vật liệu hoạt tính điện cực dương (LiFePO_4)

Lithi hydroxit (LiOH) được sử dụng làm nguồn Li, amoni dihydro phosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) được sử dụng làm nguồn P, và sắt (II) sulfat heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) được sử dụng làm nguồn Fe.

Lithi hydroxit, amoni dihydro phosphat, và sắt (II) sulfat heptahydrat được pha trộn với nước sao cho tỷ lệ khối lượng $\text{Li:Fe:P} = 3:1:1$ và tổng lượng của chúng bằng 200 mL.

Kết quả là, hỗn hợp đồng nhất dạng huyền phù được tạo ra.

Tiếp theo, hỗn hợp này được chứa trong đồ chứa kín khí chịu áp có thể tích bằng 500 mL, và tổng hợp thủy nhiệt được thực hiện ở 170°C trong 12 giờ.

Sau phản ứng, dung dịch phản ứng được làm nguội về nhiệt độ phòng (25°C), và thu được sản phẩm phản ứng dạng bánh kết tủa.

Tiếp theo, kết tủa (sản phẩm phản ứng) này được làm sạch hoàn toàn bằng nước cất, và nước tinh khiết được bổ sung để tránh bị khô và duy trì hàm lượng nước ở 30%.

Kết quả là, thu được vật liệu dạng bánh. Lượng nhỏ vật liệu dạng bánh này được thu thập và được làm khô trong trạng thái chân không ở 70°C trong 2 giờ để thu được bột. Bột này được phân tích bằng cách đo nhiễu xạ tia X (nhiễu xạ kế tia X: RINT 2000, được sản xuất bởi Rigaku Corporation). Kết quả là, xác nhận được rằng LiFePO_4 một pha được tạo thành.

Ví dụ sản xuất 2

Sản xuất vật liệu hoạt tính điện cực dương (LiMnPO_4)

$\text{Li}[\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}]\text{PO}_4$ được tổng hợp sử dụng phương pháp giống với phương pháp

trong ví dụ sản xuất 1, khác biệt ở chỗ hỗn hợp ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}=25:75$ (tỷ lệ khối lượng vật liệu) gồm sắt (II) sulfat heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) mangan (II) sulfat monohydrat ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) được sử dụng làm nguồn Fe.

Ví dụ 1

20g LiFePO_4 (vật liệu hoạt tính điện cực dương) thu được trong ví dụ sản xuất 1 và 80g nước làm dung môi phân tán được trộn với nhau để tạo ra một hỗn hợp, 150g hạt ziricon oxit có đường kính bằng 0,1mm là các hạt trung bình được bổ sung vào hỗn hợp này, và hỗn hợp này được phân tán sử dụng máy nghiền hạt.

Kết quả là, một chất lỏng phân tán đồng đều được tạo ra. Tiếp theo, 0,73g sucroza làm nguồn cacbon được bổ sung vào chất lỏng phân tán mô tả bên trên, và chất lỏng phân tán được tạo ra sử dụng máy nghiền hạt giống như được mô tả bên trên.

Tiếp theo, chất lỏng phân tán đã tạo ra được làm khô và được tạo hạt sử dụng máy sấy phun sao cho nhiệt độ làm khô xả ra bằng 60°C .

Kết quả là, thu được bột dạng hạt.

Tiếp theo, xử lý nhiệt được thực hiện trên bột dạng hạt này sử dụng lò quay ở nhiệt độ bằng 770°C trong 4 giờ. Kết quả là, thu được vật liệu điện cực dương theo ví dụ 1 được tạo ra sử dụng thể hạt được tạo thành từ các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon.

Ví dụ 2

Vật liệu điện cực dương theo ví dụ 2 được tạo ra sử dụng thể hạt được tạo thành từ các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon thu được sử dụng phương pháp giống với phương pháp trong ví dụ 1, khác biệt ở chỗ 0,5% rượu polyvinyllic so với bột dạng hạt được bổ sung vào, được khuấy trộn, và được trộn trước khi xử lý nhiệt sử dụng lò quay.

Ví dụ 3

Vật liệu điện cực dương theo ví dụ 3 được tạo ra sử dụng thể hạt được tạo thành từ các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon thu được sử dụng phương pháp giống với phương pháp trong ví dụ 1, khác biệt ở chỗ các hạt ziricon

oxit có đường kính bằng 0,3mm được sử dụng.

Ví dụ 4

Vật liệu điện cực dương theo ví dụ 4 được tạo ra sử dụng thể hạt được tạo thành từ các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon thu được sử dụng phương pháp giống với phương pháp trong ví dụ 1, khác biệt ở chỗ $\text{Li}[\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}]\text{PO}_4$ thu được trong ví dụ sản xuất 2 được sử dụng làm vật liệu hoạt tính điện cực dương thay cho LiFePO_4 .

Ví dụ so sánh 1

Vật liệu điện cực dương theo ví dụ so sánh 1 được tạo ra sử dụng thể hạt được tạo thành từ các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon thu được sử dụng phương pháp giống với phương pháp trong ví dụ 1, khác biệt ở chỗ chất lỏng phân tán được tạo ra bằng cách pha trộn sử dụng cần khuấy thay cho các hạt zircon oxit.

Ví dụ so sánh 2

Vật liệu điện cực dương theo ví dụ so sánh 2 được tạo ra sử dụng thể hạt được tạo thành từ các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon thu được sử dụng phương pháp giống với phương pháp trong ví dụ 1, khác biệt ở chỗ bột dạng hạt được nghiền vỡ bằng máy nghiền bi khô sử dụng các hạt zircon oxit có đường kính bằng 1mm và xử lý nhiệt được thực hiện trên đó.

Ví dụ so sánh 3

Vật liệu điện cực dương theo ví dụ so sánh 3 được tạo ra sử dụng thể hạt được tạo thành từ các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ cacbon thu được sử dụng phương pháp giống với phương pháp trong ví dụ 1, khác biệt ở chỗ bột dạng hạt được nạp vào khoang cacbon và xử lý nhiệt được thực hiện trên khoang cacbon sử dụng lò ống.

Sản xuất pin Li-ion

Các vật liệu điện cực dương thu được trong mỗi ví dụ từ 1 đến 4 và các ví dụ so sánh từ 1 đến 3, polyvinyliden florua (PVdF) làm chất liên kết, và muối axetylen (AB) làm chất hỗ trợ dẫn điện được bổ sung vào N-metyl-2-pyrrolidinon (NMP) sao cho tỷ lệ

khối lượng (vật liệu điện cực dương:AB:PVdF) của chúng trong bột nhão là 90:5:5, và các thành phần này được trộn với nhau để tạo ra vật liệu điện cực dương dạng bột nhão.

Tiếp theo, vật liệu điện cực dương dạng bột nhão này được phủ lên bề mặt của lá nhôm (bộ góp dòng điện cực) có độ dày bằng 30 μm để tạo thành màng phủ, và màng phủ này được làm khô để tạo thành lớp hỗn hợp điện cực dương trên bề mặt của lá nhôm. Tiếp theo, lớp hỗn hợp điện cực dương được ép để thu được tỷ trọng định trước. Kết quả là, thu được tấm điện cực dùng làm điện cực dương.

Sử dụng máy tạo hình, tấm điện cực đã tạo ra được dập thành dạng tấm bao gồm lớp hỗn hợp điện cực dương có dạng hình chữ nhật với 3cm (độ dài) $\times$ 3cm (độ rộng) (diện tích điện cực: 9 cm^2) và một khoảng dành cho tai dẫn (tab).

Tiếp theo, tai dẫn điện cực được hàn vào khoảng dành cho tai dẫn của tấm điện cực để tạo thành điện cực thử nghiệm (điện cực dương).

Điện cực phủ là điện cực âm được bố trí trên điện cực thử nghiệm với thành phần phân tách được tạo thành từ màng polypropylen xốp được đặt xen vào giữa. Kết quả là, thu được một chi tiết dùng cho pin.

Điện cực phủ được tạo thành bằng cách phủ một hỗn hợp vào thành phần phân tách, hỗn hợp này thu được bằng cách pha trộn graphit tự nhiên, muối axetylen (AB), cao su styren-butadien (SBR), và cacboxymetyl xenluloza (CMC) sao cho tỷ lệ khối lượng graphit tự nhiên:AB:SBR:CMC của chúng là 92:4:3:1.

Điện cực dương và điện cực âm đã tạo ra được bố trí đối diện nhau với thành phần phân tách được tạo thành từ polypropylen xốp có độ dày bằng 20 μm được đặt xen vào giữa, tấm nhiều lớp này được nhúng vào 0,5mL dung dịch lithi hexafluorophosphat (LiPF_6) 1 mol/L là dung dịch điện phân không chứa nước, và màng ghép này được làm kín để tạo ra pin Li-ion thứ cấp.

Để thu được dung dịch LiPF_6 , etylen cacbonat và etyl metyl cacbonat được trộn với nhau theo tỷ lệ thể tích 1:1, và 2% vinylen cacbonat là chất phụ gia được bổ sung vào.

Đánh giá vật liệu điện cực dương

Vật liệu điện cực dương thu được trong mỗi ví dụ từ 1 đến 4 và các ví dụ so sánh

từ 1 đến 3 và các thành phần có trong vật liệu điện cực dương được đánh giá. Các phương pháp đánh giá như sau. Các kết quả được thể hiện trong bảng 1.

(1) Giá trị khoảng biên độ phân bố đường kính hạt của vật liệu hoạt tính điện cực dương có trong chất lỏng phân tán.

Sử dụng thiết bị phân tích phân bố đường kính hạt (tên thương mại: LA-920, được sản xuất bởi Horiba Ltd.), phân bố đường kính hạt của vật liệu hoạt tính điện cực dương trong chất lỏng phân tán bao gồm vật liệu hoạt tính điện cực dương và nước được đo bằng phương pháp theo JIS Z 8825 “Các phương pháp nhiễu xạ laser - Phân tích kích thước hạt”.

Sử dụng kết quả đo phân bố đường kính hạt này, tính được giá trị khoảng biên độ phân bố đường kính hạt của vật liệu hoạt tính điện cực dương trong chất lỏng phân tán.

$$\text{Giá trị khoảng biên độ} = (D90-D10)/D50$$

(2) Đường kính vi tinh thể của vật liệu hoạt tính điện cực dương

Đường kính vi tinh thể của vật liệu hoạt tính điện cực dương được tính theo phương trình Scherrer sử dụng độ rộng toàn phần ở nửa cực đại của đỉnh nhiễu xạ và góc nhiễu xạ (2θ) của mặt phẳng (020) trên mẫu nhiễu xạ tia X của bột được đo bằng cách đo nhiễu xạ tia X (nhiễu xạ kế tia X: RINT 2000 (tên thương mại), được sản xuất bởi Rigaku Corporation).

(3) Độ cầu của thể hạt

Các thể hạt trải qua xử lý nhiệt được quan sát sử dụng kính hiển vi quét điện tử, và giá trị trung bình giữa đường kính trục nhỏ/đường kính trục lớn của 100 thể hạt thu được là độ cầu của thể hạt.

Đánh giá điện cực dương và pin Li-ion thứ cấp

Sử dụng pin Li-ion thứ cấp thu được trong mỗi ví dụ từ 1 đến 4 và các ví dụ so sánh từ 1 đến 3, dung lượng xả và điện trở nạp-xả dòng điện một chiều (DCR) được đo. Các phương pháp đánh giá như sau. Các kết quả được thể hiện trong bảng 1.

(1) Dung lượng xả

Ở nhiệt độ môi trường bằng 25°C, điện áp giới hạn được thiết đặt bằng nằm trong khoảng từ 2,5V đến 3,7V (đối với điện cực âm bằng cacbon) trong các bộ pin khác với

ví dụ 3, và điện áp giới hạn được thiết đặt nằm trong khoảng từ 2,5V đến 4,2V (đối với điện cực âm bằng cacbon) trong các bộ pin theo ví dụ 3, dòng điện nạp được thiết đặt bằng 1C, dòng điện xả được thiết đặt bằng 3C, và dung lượng xả của pin Li-ion thứ cấp được đo bằng cách nạp và xả dòng điện một chiều.

(2) Điện trở nạp-xả dòng điện một chiều (DCR)

Pin Li-ion thứ cấp được nạp với dòng điện bằng 0,1C ở nhiệt độ môi trường bằng 0°C trong 5 giờ và độ sâu nạp được điều chỉnh (mức độ nạp (SOC) 50%). Về pin được điều chỉnh theo SOC 50%, “nạp với 1C trong 10 giây→dừng trong 10 phút→xả với 1C trong 10 giây→dừng trong 10 phút” là chu kỳ thứ nhất, “nạp với 3C trong 10 giây→dừng trong 10 phút→xả với 3C trong 10 giây→dừng trong 10 phút” là chu kỳ thứ hai, “nạp với 5C trong 10 giây→dừng trong 10 phút→xả với 5C trong 10 giây→dừng trong 10 phút” là chu kỳ thứ ba, và “nạp với 10C trong 10 giây→dừng trong 10 phút→xả với 10C trong 10 giây→dừng trong 10 phút” là chu kỳ thứ tư được thực hiện theo thứ tự này. Lúc này, điện áp được đo 10 giây sau mỗi lần nạp và xả. Một đường gần như thẳng được vẽ trên đồ thị trong đó trục ngang đại diện cho mỗi giá trị dòng điện và trục dọc đại diện cho điện áp sau 10 giây. Độ dốc tương ứng của các đường gần như thẳng này thu được là điện trở dòng điện một chiều trong khi nạp (DCR nạp) và điện trở dòng điện một chiều trong khi xả (DCR xả).

Bảng 1

	Thiết bị nung	Giá trị khoảng biên độ trong phân bố đường kính hạt của vật liệu hoạt tính điện cực dương	Đường kính vi tinh thể [nm]	Độ cầu của thể hạt	Dung lượng xả với 3C [mAh/g]	Điện trở dòng điện một chiều khi nạp [Ω]	Điện trở dòng điện một chiều khi xả [Ω]
Ví dụ 1	Lò quay	0,70	85	0,90	138	2,5	1,9
Ví dụ 2	Lò quay	0,70	82	0,93	135	2,6	2,0
Ví dụ 3	Lò quay	2,99	92	0,85	132	2,8	2,2
Ví dụ 4	Lò quay	0,58	82	0,82	130	2,9	2,5
Ví dụ so sánh 1	Lò quay	26,63	102	0,88	122	2,9	2,5
Ví dụ so sánh 2	Lò quay	0,70	101	0,65	125	2,9	2,6
Ví dụ so sánh 3	Lò ống (khuang nung)	0,70	89	0,95	120	3,0	2,7

Những kết quả trên bảng 1 như sau. Trong mỗi ví dụ từ 1 đến 4, lò quay được sử dụng làm thiết bị nung, giá trị khoảng biên độ phân bố đường kính hạt của vật liệu hoạt tính điện cực dương nằm trong khoảng từ 0,58 đến 2,99, và độ cầu của thể hạt nằm trong khoảng từ 0,82 đến 0,93. Do vậy, dung lượng xả với 3C bằng 130 mAh/g hoặc cao hơn, điện trở dòng điện một chiều khi nạp bằng 2,9 Ω hoặc thấp hơn, và điện trở dòng điện một chiều khi xả bằng 2,5 Ω hoặc thấp hơn.

Mặt khác, trong ví dụ so sánh 1, giá trị khoảng biên độ phân bố đường kính hạt của vật liệu hoạt tính điện cực dương bằng 26,63. Do vậy, dung lượng xả với 3C bằng 122 mAh/g hoặc cao hơn, điện trở dòng điện một chiều khi nạp bằng 2,9 Ω , và điện trở dòng điện một chiều khi xả bằng 2,5 Ω .

Trong ví dụ so sánh 2, độ cầu của thể hạt bằng 0,65. Do vậy, dung lượng xả với 3C bằng 125 mAh/g hoặc cao hơn, điện trở dòng điện một chiều khi nạp bằng 2,9 Ω , và điện trở dòng điện một chiều khi xả bằng 2,6 Ω .

Trong ví dụ so sánh 3, lò ống được sử dụng làm thiết bị nung. Do vậy, dung lượng xả với 3C bằng 120 mAh/g hoặc cao hơn, điện trở dòng điện một chiều khi nạp bằng 3,0 Ω , và điện trở dòng điện một chiều khi xả bằng 2,7 Ω .

Tức là, khi các ví dụ từ 1 đến 4 được so sánh với ví dụ so sánh từ 1 đến 3, phát hiện thấy rằng dung lượng xả cao và điện trở nạp-xả dòng điện một chiều thấp.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo sáng chế được tạo ra sử dụng phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp, và bao gồm vật liệu hoạt tính điện cực dương; và lớp phủ cacbon nhiệt phân để bao phủ bề mặt của vật liệu hoạt tính điện cực dương, trong đó độ cầu bằng 0,8 hoặc cao hơn. Do vậy, điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp được tạo ra sử dụng vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp có độ dẫn electron rất cao. Theo đó, trong pin Li-ion thứ cấp bao gồm điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp, điện trở nạp-xả dòng điện một chiều thấp, và dung lượng xả cao. Do vậy, pin Li-ion thứ cấp có thể áp dụng cho bộ pin thứ cấp thể hệ tiếp theo trong đó điện áp cao, mật độ năng lượng cao, các đặc tính tải cao, và các đặc tính nạp và xả tốc độ cao được mong đợi. Trong trường hợp của bộ pin thứ cấp thể hệ tiếp theo, những hiệu quả này là đáng kể.

Theo như mô tả bên trên, sáng chế có thể tạo ra phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp, vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp, điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp, và pin Li-ion thứ cấp, trong đó sự kết dính của vật liệu hoạt tính điện cực dương vào bề mặt vách bên trong của lò quay, sự nung kết giữa các hạt sơ cấp, sự hình thành bột mịn, và vấn đề tương tự có thể được ngăn ngừa.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion (lithium-ion) thứ cấp có lớp phủ cacbon nhiệt phân, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

trộn vật liệu điện cực dương và hợp chất hữu cơ;

làm khô hỗn hợp để thu được thể hạt nhờ sử dụng máy sấy phun, trong đó hỗn hợp thu được trong bước trộn; và

xử lý nhiệt để phân hủy hợp chất hữu cơ bằng nhiệt nhờ sử dụng lò quay,

trong đó hợp chất hữu cơ làm nguồn cacbon để tạo thành lớp phủ cacbon nhiệt phân.

2. Phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo điểm 1,

trong đó vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp bao gồm vật liệu hoạt tính điện cực dương loại olivin.

3. Phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó phương pháp này còn bao gồm các bước:

thực hiện xử lý phân tán hỗn hợp bao gồm vật liệu hoạt tính điện cực dương và dung môi phân tán để điều chế chất phân tán trong đó giá trị khoảng biên độ phân bố đường kính hạt của vật liệu hoạt tính điện cực dương bằng 0,5 hoặc lớn hơn và bằng 3,0 hoặc nhỏ hơn;

làm khô hỗn hợp bao gồm chất phân tán và hợp chất hữu cơ làm nguồn cacbon để thu được thể hạt có độ cầu bằng 0,8 hoặc cao hơn; và

xử lý nhiệt, trong đó thể hạt được nung để phân hủy hợp chất hữu cơ bằng nhiệt và để thu được vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp, trong đó độ cầu của vật liệu điện cực bằng 0,8 hoặc cao hơn và bề mặt của vật liệu hoạt tính điện cực dương được phủ bằng lớp phủ cacbon nhiệt phân.

4. Phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dương dùng cho các pin Li-ion thứ cấp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3,

trong đó vật liệu hoạt tính điện cực dương được tạo ra bằng phương pháp tổng hợp thủy nhiệt.