



(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)



1-0041131

(51)^{2020.01} H01M 10/0562; C01F 7/68; H01M
10/058; H01M 10/052; C01B 19/00;
C01G 15/00

(13) B

(21) 1-2020-05731

(22) 20/12/2018

(86) PCT/EP2018/086327 20/12/2018

(87) WO 2019/170274 12/09/2019

(30) 10 2018 105 271.5 07/03/2018 DE

(45) 25/09/2024 438

(43) 25/02/2021 395

(73) HIGH PERFORMANCE BATTERY TECHNOLOGY GMBH (DE)

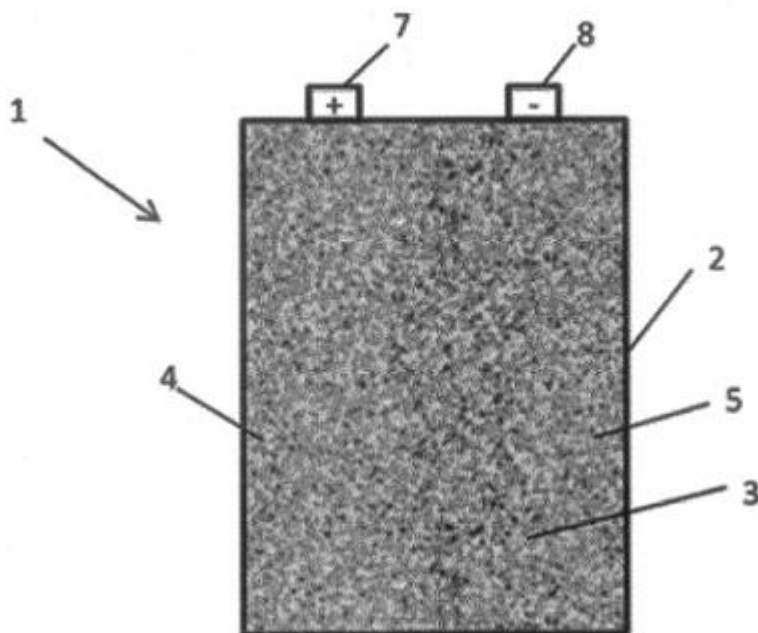
Schumannstr. 61, 53113 Bonn, Germany

(72) HAMBITZER, Günther (DE).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) CHẤT DẪN ĐIỆN ION DẠNG RẮN DÙNG CHO PIN SẠC ĐIỆN HÓA VÀ PIN
SẠC ĐIỆN HÓA BAO GỒM CHẤT DẪN ĐIỆN ION NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chất dẫn ion dạng rắn dùng cho pin sạc điện hóa không chứa nước có công thức theo hệ số tỷ lệ $K(ASXX')_p \times q SO_2$, trong đó K là cation thuộc nhóm kim loại kiềm với $p=1$, thuộc nhóm kim loại kiềm thổ với $p=2$ hoặc thuộc nhóm kẽm với $p=2$, A là nguyên tố thuộc nhóm chính thứ ba, S là lưu huỳnh, selen hoặc telur, X và X' là halogen, và trị số q lớn hơn 0 và nhỏ hơn hoặc bằng 100.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất dẫn ion dạng rắn dùng cho pin sạc điện hóa không chứa nước có các điện cực dương và âm, và pin này được cấu thành bởi ít nhất một ô pin. Trong bản mô tả này, chất dẫn ion dạng rắn còn được gọi là chất điện ly rắn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Pin có thể sạc lại là rất quan trọng trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật. Chúng thường được sử dụng cho các ứng dụng di động, như điện thoại di động, máy tính xách tay, và các xe chạy điện.

Ngoài ra, có nhu cầu lớn về pin dùng cho các ứng dụng tĩnh, như ổn định lưới điện, đệm lưới điện, và cung cấp điện phi tập trung.

Cụ thể, có nhu cầu lớn về pin sạc cải tiến đáp ứng được các yêu cầu sau:

- an toàn không cháy;
- độ bền, tức là có tuổi thọ dài theo lịch;
- tuổi thọ chu trình dài, tức là số lần sạc có thể sử dụng rất lớn, ngay cả với dòng điện có thể truy xuất cao, tức là với mật độ công suất cao;
- hiệu quả năng lượng cao trong suốt tuổi thọ;
- dữ liệu hiệu suất điện rất tốt, cụ thể là năng lượng riêng cao (Wh/kg), hoặc
- mật độ năng lượng cao (Wh/l) ở mật độ công suất cao đồng thời (W/l);
- áp suất bên trong thấp nhất của ô pin ở nhiệt độ phòng để có thể hoạt động được ngay cả ở nhiệt độ cao hơn;
- điện trở trong thấp nhất có thể, ngay cả ở nhiệt độ thấp, để bảo đảm mật độ công suất cao;
- các chi phí sản xuất thấp nhất có thể, tức là ưu tiên sử dụng các vật liệu có sẵn và tiết kiệm chi phí; và
- chi phí thấp cho mỗi kilowat giờ (kWh) truy xuất từ pin.

Pin có thể sạc lại, mà chứa các chất điện phân lỏng chứa lưu huỳnh đioxit, cụ thể là để có được đặc tính không cháy, đã được đề cập trong WO 00/79631. Ngoài ra, các pin như vậy cũng được mô tả, trong WO2015/067795 và WO2005031908, trong đó lithi

coban oxit hoặc lithi sắt phosphat được đề xuất làm kim loại hoạt động. Cụ thể, solvat lỏng ($\text{LiAlCl}_4 \times n \text{ SO}_2$) được tạo ra từ lithi tetracloaluminat (LiAlCl_4) và lưu huỳnh đioxit (SO_2) được sử dụng làm chất điện phân, trong đó, đối với số solvat hóa $n = 1,5$, áp suất hơi của SO_2 thấp hơn 0,1 ba và với $n \geq 4,5$, nó cao hơn 2 ba. Trong công thức này và các công thức hợp thức sau đây, ký hiệu $\times$ là thể hiện phép nhân. Số solvat hóa n là một phần tử của các số thực dương. Các chất điện phân chứa SO_2 như vậy có thể được sản xuất theo cách thông thường từ lithi clorua, nhôm clorua, và lưu huỳnh đioxit. Đặc biệt, các phương pháp sản xuất liên quan nhằm vào độ khô của chất điện phân lỏng thu được, tức là chất điện phân được tạo ra được cho là chứa ít nước nhất có thể ở dạng bất kỳ, bao gồm cả nước được chuyển hóa hóa học. Điều này đòi hỏi các quy trình đặc biệt phức tạp để sấy khô các chất liên quan đến quá trình sản xuất, cụ thể là lithi clorua có tính hút ẩm cao hoặc các hỗn hợp hoặc các hỗn hợp nóng chảy của lithi clorua và nhôm clorua.

Trong tài liệu (luận án tiến sĩ của Koslowski, Bernd-F.: “Radiographical and vibrational spectroscopic tests on solvates of the type $\text{MAlCl}_4/\text{SO}_2$ [MAlCl-SO] ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) and their interactions with aromatics,” (Hannover, Univ., school for mathematics and natural science, diss., 1980), các solvat lỏng LiAlCl_4 và $n \text{ SO}_2$ được mô tả, tại n cụ thể và tại nhiệt độ xác định, chúng tạo ra các tinh thể dưới dạng các dung môi rắn và do vậy kết tủa từ dung dịch. Một ví dụ là $\text{LiAlCl}_4 \times 3,0 \text{ SO}_2$, có thể kết tinh hoặc nóng chảy lại tại khoảng 29°C . Tuy nhiên, với các dung môi rắn lithi tetracloaluminat với lưu huỳnh đioxit này, thực tế là không phát hiện được tính dẫn ion.

Trong chất điện phân lỏng lithi tetracloaluminat và lưu huỳnh đioxit chứa SO_2 , các điện thế cực được đo so với lithi kim loại (so với Li/Li^+), nhưng trong chất điện phân lỏng.

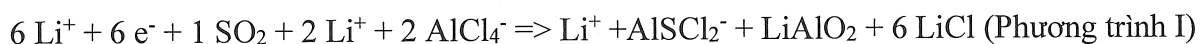
Như được mô tả trong WO2017/178543 A1, với các ô pin có chất điện phân lỏng chứa SO_2 như vậy, sự khử lưu huỳnh đioxit thành dithionit lithi tại các điện thế nhỏ hơn hoặc bằng 3V so với Li/Li^+ xảy ra trên bề mặt của điện cực âm, ví dụ, trên bề mặt của graphit. Lớp bao phủ như vậy được làm bằng dithionit lithi bền vững với sự kết tủa của lithi. Tuy nhiên, nếu dithionit lithi của lớp này được chuyển hóa hóa học, do sự khử của lưu huỳnh đioxit, ngay lập tức nó sẽ hình thành lại trên bề mặt của điện cực âm miễn là điện thế của điện cực âm nhỏ hơn xấp xỉ 3,0V so với Li/Li^+ .

Phản ứng này của dithionit lithi, được biết là phản ứng tự phóng điện, bắt đầu với sự tự phân ly anion của muối có tính dẫn hòa tan và sau đó dẫn đến sự tiêu thụ các ion lithi, lượng điện tích, lưu huỳnh đioxit và sự tetracloaluminat hóa. Để đảm bảo rằng có đủ lượng chất điện phân lỏng có mặt trong ô pin trong suốt tuổi đời của ô pin thông thường như vậy, pin thông thường như vậy ban đầu được đổ đầy bằng một lượng lớn chất điện phân lỏng tương ứng.

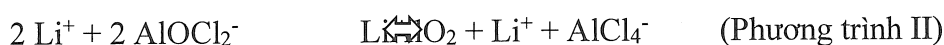
Phản ứng tự phóng điện nêu trên có tác dụng làm cho pin đã được đổ đầy bằng $\text{LiAlCl}_4 \times n \text{SO}_2$ làm chất điện phân lỏng phải chịu sự tổn hao dung lượng rất lớn bắt đầu từ chu trình sạc đầu tiên. Ở các pin thông thường như vậy, lượng chất hoạt động dương thường được đưa vào nhiều hơn khối cực âm hoạt động trong quá trình sản xuất, thường là gấp đôi khối lượng, do phản ứng nói trên và sự tiêu thụ liên quan của các ion lithi hoặc lượng điện tích. Phản ứng tự phóng điện có nghĩa là dung lượng của pin thông thường như vậy giảm gần như một nửa trong vài chu trình đầu. Vì lý do đó, các pin loại này thường được làm theo chu trình, tức là sạc và phóng điện, trước khi đưa ra thị trường, khiến cho các pin đã được làm theo chu trình không còn có mức sụt giảm lớn về dung lượng. Dung lượng còn lại của các pin đã được làm theo chu trình như vậy sau đó thường được xác định là 100% hoặc dung lượng danh định. Trong các chu trình sạc và phóng điện tiếp theo, dung lượng sau đó sụt giảm trên hơn 50,000 chu trình đến giá trị tới hạn, ví dụ 30% của dung lượng danh định. Bắt đầu từ lần sạc đầu tiên, điện trở trong của pin chỉ tăng nhẹ trong suốt chu trình.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo hiểu hiểu biết của tác giả sáng chế, tất cả phản ứng tổng quát sau xảy ra mức sụt giảm về dung lượng:



Theo thời gian, trạng thái cân bằng giữa sự kết tủa lithi aluminat (LiAlO_2) và lithi oxodicloaluminat (LiAlOCl_2), đã được hình thành ban đầu và được hòa tan trong chất điện phân, và lithi tetracloaluminat (LiAlCl_4) được hòa tan trong chất điện phân, thiết lập theo công thức:



Từ việc tính toán mức sụt giảm về dung lượng của pin đã được làm theo chu trình nêu trên, sau đó phản ứng tiếp tục cho đến khi tất cả các ion tetracloaluminat (AlCl_4^-) được chuyển hóa. Theo (Phương trình II), các oxodicloaluminat tan vừa phải không còn tồn tại sau khi các ion tetracloaluminat đã được tiêu thụ hết; thay vào đó, chúng được chuyển hóa hoàn toàn thành aluminat không hòa tan.

Để giữ mức sụt giảm về dung lượng do sự chuyển hóa của tất cả các ion tetracloaluminat tương đối nhỏ, chất điện phân lỏng giàu lưu huỳnh đioxit, ví dụ $\text{LiAlCl}_4 \times 6 \text{SO}_2$, được rót vào ở nhiệt độ phòng, trong đó, có áp suất hơi cao tương ứng của lưu huỳnh đioxit cỡ vài ba.

Do các nhược điểm này của tình trạng kỹ thuật, vấn đề mà sáng chế giải quyết là đề xuất chất dẫn ion dạng rắn dưới dạng chất điện ly rắn dùng cho ô pin, mà giải quyết hoặc ít nhất làm giảm các vấn đề đã được mô tả liên quan đến tình trạng kỹ thuật của sáng chế.

Theo sáng chế, vấn đề này được giải quyết bằng đối tượng được xác định trong các điểm yêu cầu bảo hộ độc lập, trong đó các phương án được ưu tiên là đã được mô tả trong các điểm yêu cầu bảo hộ phụ thuộc.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Trong phần sau, sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết hơn bằng cách tham khảo hình vẽ ở dạng sơ đồ, trong đó:

Fig.1 là hình vẽ ở dạng sơ đồ của pin có thể sạc lại theo sáng chế.

Fig.1 thể hiện hình vẽ dạng sơ đồ của pin có thể sạc lại 1 có vỏ 2 và ít nhất một ô pin 3, mà có điện cực dương 4 và điện cực âm 5. Qua phần tử xả tương ứng, các điện cực 4 và 5 được nối với các tiếp điểm nối 7 và 8 thông qua các kết nối điện cực phổ biến trong công nghệ pin, qua đó pin có thể được nạp hoặc xả. Hơn nữa, ô pin bao gồm ít nhất là chất dẫn ion dạng rắn được mô tả dưới đây làm chất điện phân.

Mô tả chi tiết sáng chế

Chất dẫn ion dạng rắn là chất rắn, trong đó ít nhất một loại ion là di động sao cho dòng điện được mang bởi các ion này có thể chạy. Các chất dẫn ion dạng rắn có tính dẫn điện, nhưng không giống như kim loại, chúng có rất ít hoặc không có độ dẫn điện.

Bất ngờ, đã thấy rằng một số hợp chất rắn chứa lưu huỳnh đioxit, cụ thể là lithi thiodicloaluminat chứa lưu huỳnh đioxit được ưu tiên ($\text{LiAlSCl}_2 \times q \text{SO}_2$), là các chất dẫn ion dạng rắn tốt và có độ dẫn ion lithi cao có thể so sánh với các chất điện phân lỏng chứa SO_2 . Các chất dẫn ion dạng rắn chứa SO_2 có áp suất SO_2 thấp, liên kết tốt các thành phần hoạt động và giải phóng ít hơn một cách đáng kể lưu huỳnh đioxit hoặc các thành phần điện phân mà phản ứng mạnh với độ ẩm, ví dụ, khi mở các ô pin, sao cho các ô pin có chất dẫn ion dạng rắn như vậy vốn đã an toàn.

Các khối cực dương hoạt động có thể thuộc loại bất kỳ, tốt hơn là oxit kim loại lithi, như LiCoO_2 , LiNiFeCoO_2 hoặc $\text{Li}_3\text{V}_3\text{O}_8$, hoặc theo cách khác lithi kim loại photphat, như LiFePO_4 , hoặc theo cách khác lithi sulfua, tức là Li_2S , có thể được sử dụng, trong đó lithi sulfua là đặc biệt được ưu tiên do mật độ năng lượng cao. Khối cực âm hoạt động cũng có thể thuộc loại bất kỳ, tốt hơn là graphit, có thể sử dụng loại cacbon khác, lithi titan oxit ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) hoặc silic (Si).

Theo phương án thứ nhất, ô pin chứa chất dẫn ion dạng rắn với công thức theo hệ số tỷ lệ lượng $[\text{K}(\text{ASX}_2)_p \times q \text{SO}_2]$. Theo phương án thứ hai, ô pin chứa chất dẫn ion dạng rắn với công thức theo hệ số tỷ lệ lượng $[\text{K}(\text{ASXX}')_p \times q \text{SO}_2]$. Trong cả hai phương án, chữ viết tắt K là cation thuộc nhóm kim loại kiềm (đặc biệt Li, Na, K, Rb, Cs) hoặc các kim loại kiềm thổ (cụ thể là Be, Mg, Ca, Sr, Ba) hoặc nhóm kẽm (tức là, nhóm thứ mười hai thuộc bảng hệ thống tuần hoàn, cụ thể là Zn, Cd, Hg). Trong trường hợp K được chọn từ nhóm kim loại kiềm, $p=1$. Trong trường hợp đó, K được chọn từ nhóm kim loại kiềm thổ hoặc từ nhóm kẽm, $p=2$. Chữ viết tắt A là nguyên tố thuộc nhóm chính thứ ba thuộc bảng hệ thống tuần hoàn, cụ thể là bo, nhôm, gali, indi, hoặc tali. Chữ viết tắt S là lưu huỳnh, selen, hoặc telur, trong đó S trong SO_2 chỉ là lưu huỳnh. Trị số q là phân tử của các số thực dương. Trong cả hai phương án thứ nhất và thứ hai của chất dẫn ion dạng rắn, X (mà không có dấu nháy đơn) là halogen, cụ thể là flo, clo, brom hoặc iot. X' trong công thức theo hệ số tỷ lệ lượng của chất dẫn ion dạng rắn theo phương án thứ hai cũng là halogen, cụ thể là flo, clo, brom hoặc iot, nhưng nó là halogen khác với halogen X (mà không có dấu nháy đơn), sao cho chất dẫn ion dạng rắn theo phương án thứ hai có sự kết hợp của hai halogen khác nhau.

Trong cả hai phương án, sẽ tốt hơn nếu K là Li. Theo phương án thứ nhất, đặc biệt được ưu tiên nếu chất dẫn ion dạng rắn có công thức theo hệ số tỷ lệ lượng $\text{LiAlSCl}_2 \times q \text{ SO}_2$, tức là tốt hơn nếu chất dẫn ion dạng rắn là lưu huỳnh đioxit chứa lithi thiodicloaluminat rắn.

Không nhằm làm mất đi tính tổng quát, các dấu hiệu của chất dẫn ion dạng rắn sẽ được giải thích dưới đây bằng cách sử dụng phương án thứ nhất của lưu huỳnh đioxit chứa lithi thiodicloaluminat rắn, trong đó phần mô tả này cũng áp dụng đối với chất dẫn ion dạng rắn theo phương án thứ hai.

Bất ngờ, chất dẫn ion dạng rắn hấp thụ lưu huỳnh đioxit và lại giải phóng nó, khiến cho chất dẫn ion dạng rắn hấp thụ một cách thuận nghịch lưu huỳnh đioxit. Lưu huỳnh đioxit chứa lithi thiodicloaluminat rắn hấp thụ lưu huỳnh đioxit hoặc giải phóng lưu huỳnh đioxit phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất của lưu huỳnh đioxit cho đến khi cân bằng với trị số lưu huỳnh đioxit q cố định đạt được, trong đó q phụ thuộc vào áp suất và nhiệt độ. Theo các kết quả thu được từ sáng chế, mức độ hấp thụ và giải phóng SO_2 bởi chất dẫn ion dạng rắn là có thể là thuận nghịch như vậy, trong đó trị số lưu huỳnh đioxit q trong chất dẫn ion dạng rắn có thể được thiết lập ở trị số dương bất kỳ. Trái với các solvat $\text{LiAlCl}_4 \times n \text{ SO}_2$ không dẫn ion dạng rắn, chất dẫn ion dạng rắn không có n cố định, như 1,0; 1,5; 3,0, mà kết tủa dưới dạng các chất rắn ở nhiệt độ thích hợp. Thay vào đó, theo các phát hiện trước đây, trị số lưu huỳnh đioxit q trong $\text{LiAlSCl}_2 \times q \text{ SO}_2$ rắn có thể giả định hầu hết các giá trị bất kỳ lớn hơn 0 đến $q \approx 100$ nằm trong một khoảng rộng.

Nói chung, trị số lưu huỳnh đioxit q của chất dẫn ion dạng rắn tăng khi giảm nhiệt độ và tăng áp suất khí SO_2 . Ngoài rắn pha $\text{LiAlSCl}_2 \times q \text{ SO}_2$, pha SO_2 lỏng và khí chứa ion cũng có thể có mặt trong pin hoặc ô pin trong khi hoạt động, trong đó các ion có thể là, ví dụ, các ion Li^+ và AlSCl_2 . Pha SO_2 lỏng và khí, tức là lưu huỳnh đioxit không được liên kết trong chất dẫn ion dạng rắn, do vậy là SO_2 tự do.

Ở nhiệt độ -10°C , áp suất hơi của lưu huỳnh đioxit trên pha lỏng xấp xỉ 1 ba. Độ hòa tan của muối có tính dẫn LiAlSCl_2 giảm khi giảm nhiệt độ. Do pha lỏng vẫn có mặt ở nhiệt độ -30°C trong thiết bị phản ứng mà chứa xấp xỉ 0,05 mol $\text{LiAlSCl}_2 \times q \text{ SO}_2$ dạng rắn về cơ bản đã được kết tủa trong 5 mol SO_2 , trị số lưu huỳnh đioxit q tối đa có thể được ước tính là $q \leq 100$.

Do vậy, ở nhiệt độ 19°C và áp suất SO_2 xấp xỉ 3 - 4 ba, ô pin hoặc pin có thể chứa chất dẫn ion dạng rắn tinh khiết, $\text{LiAlSCl}_2 \times \sim 4 \text{ SO}_2$, trong đó ký hiệu $\sim$ có nghĩa là xấp xỉ, và cũng xấp xỉ 0,4 mol dung dịch lỏng chứa LiAlSCl_2 và pha khí SO_2 .

Nếu pha lỏng được loại ra, cân bằng thiết lập theo giữa chất dẫn ion dạng rắn và khí SO_2 với trị số lưu huỳnh đioxit q mà cố định ở nhiệt độ không đổi. Khi áp suất SO_2 giảm bằng cách loại bỏ khí SO_2 , thì trị số lưu huỳnh đioxit q trong chất dẫn ion dạng rắn cũng bị giảm. Do sự khuếch tán của lưu huỳnh đioxit trong chất dẫn ion dạng rắn là tương đối chậm, nên sự thiết lập cân bằng ổn định, phụ thuộc vào độ dày lớp của chất dẫn ion dạng rắn, cần từ vài phút đến vài ngày. Nó được đo ở nhiệt độ 19°C và áp suất khí SO_2 3,1 ba (tức là, cao hơn áp suất thường 2,1 ba), trị số lưu huỳnh đioxit $q = 3,2$ được thiết lập trong chất dẫn ion dạng rắn. Do đó, chất dẫn ion dạng rắn có công thức $\text{LiAlSCl}_2 \times 3,2 \text{ SO}_2$. Nếu áp suất SO_2 trong pha khí được giảm đến 2,5 ba, chất dẫn ion dạng rắn với công thức $\text{LiAlSCl}_2 \times 2,1 \text{ SO}_2$ có mặt ở 19°C. Việc loại bỏ tiếp khí SO_2 xuống áp suất 1,3 ba ở nhiệt độ 19°C dẫn đến việc làm giảm trị số lưu huỳnh đioxit xuống 1,7, tức là $\text{LiAlSCl}_2 \times 1,7 \text{ SO}_2$.

Nếu lượng SO_2 được loại bỏ cuối cùng trong ví dụ nêu trên được bổ sung trở lại, thì áp suất cân bằng 2,5 ba lại được thiết lập và chất dẫn ion dạng rắn lại có công thức $\text{LiAlSCl}_2 \times 2,1 \text{ SO}_2$. Việc tăng nhiệt độ mà không làm thay đổi lượng SO_2 dẫn đến việc tăng áp suất SO_2 và việc giảm trị số lưu huỳnh đioxit, $\text{LiAlSCl}_2 \times 1,8 \text{ SO}_2$ ở nhiệt độ xấp xỉ 45°C và áp suất 3,5 ba, và ở 100°C, áp suất 4,2 ba và $\text{LiAlSCl}_2 \times 1,5 \text{ SO}_2$.

Do đó, áp suất bên trong của ô pin hoặc pin mà không có dung dịch chất điện phân lỏng có thể được thiết lập thông qua trị số lưu huỳnh đioxit q , tức là thêm hoặc bớt tương ứng lưu huỳnh đioxit dạng khí. Điện trở trong ion cũng có thể thay đổi một cách tương ứng. Tốt hơn là, trị số q của lưu huỳnh đioxit được thiết lập thấp sao cho chỉ chất dẫn ion dạng rắn và lưu huỳnh đioxit dạng khí có mặt trong khoảng nhiệt độ hoạt động của pin. Tùy thuộc vào yêu cầu điện trở trong, trị số lưu huỳnh đioxit q cần phải thấp nhất có thể để giữ áp suất bên trong của ô pin hoặc pin là thấp nhất có thể. Tốt hơn là, trị số SO_2 q được thiết lập thấp sao cho, ít nhất trong khoảng nhiệt độ hoạt động và lý tưởng là trong toàn bộ khoảng nhiệt độ của ô pin, ví dụ, ngay cả khi ô này chỉ được lưu giữ, không có lưu huỳnh đioxit lỏng, mà chỉ có khí SO_2 , tức là SO_2 tự do, và chất dẫn ion dạng rắn có mặt trong pin này.

Do đó, trị số lưu huỳnh đioxit q của $\text{LiAlSCl}_2 \times q \text{ SO}_2$, mà, theo ước tính ở trên từ các phép đo, là nhỏ hơn hoặc bằng 100, tốt hơn là nhỏ hơn 50, tốt hơn nữa nếu nhỏ hơn

10, đặc biệt tốt là nhỏ hơn 5, tốt nhất là nhỏ hơn 2. Ở nhiệt độ phòng với trị số $q = 1,5$ trong ô pin, áp suất SO_2 cần phải nhỏ hơn 1 ba, tức là không còn áp suất dư.

Chất dẫn ion dạng rắn phản ứng với oxy nguyên tố. Oxy phân tử oxy hóa lưu huỳnh trong lithi thiodicloaluminat từ mức oxy hoá -2 thành lưu huỳnh nguyên tố:



Nếu có đủ oxy, lưu huỳnh phân tán ở mức độ cao cũng có thể còn được oxy hoá tiếp thành lưu huỳnh đioxit.

Chất dẫn ion dạng rắn cũng phản ứng với anion O^{2-} hoặc các chất chứa O^{2-} , dưới đây được gọi là ion O^{2-} . Trong trường hợp này, các quá trình tetracloaluminat hóa, nếu có và miễn là chúng có mặt, được chuyển hóa trước tiên, và sau đó chất dẫn ion dạng rắn được chuyển hóa đầu tiên.

Nhiều hợp chất chứa oxy được coi là các nguồn cung cấp ion O^{2-} trong ô pin. Các nguồn ion O^{2-} như vậy có thể là, ví dụ, oxit trực tiếp, như lithi oxit Li_2O , hoặc hydroxit, mà còn có thể cũng là nước. Các ion O^{2-} cũng có thể được tạo ra, ví dụ có tính khử, ví dụ trong lần sạc đầu tiên bằng cách khử graphit, trên bề mặt của nó có, ví dụ, nhóm hydroxyl hoặc nhóm carbonylic oxy.

Vì lý do nhiệt động lực học, ban đầu các ion O^{2-} phản ứng với quá trình tetracloaluminat hóa để tạo ra oxodicloaluminat, mà thông qua phản ứng (Phương trình II) với lithi aluminat và lithi tetracloaluminat, ở trạng thái cân bằng.

Theo một phương án, có lợi nếu bổ sung các ion hydroxit vào ô pin chứa chất dẫn ion dạng rắn. Điều này có thể đạt được, ví dụ, bởi vì các ion hydroxit được bổ sung trên bề mặt của điện cực âm graphit, ví dụ, bằng cách bổ sung và trộn graphit với lithi hydroxit dạng bột mịn trong quá trình sản xuất điện cực. Lithi hydroxit dạng bột mịn được bổ sung vào graphit với lượng sao cho, ví dụ số lượng nhóm hydroxyl có mặt trên graphit, có tác dụng như nguồn ion hydroxit bằng cách khử cacbon trong lần sạc đầu tiên, bị vượt quá hệ số có nghĩa. Bằng cách xác định kích thước thích hợp lượng LiAlCl_4 hoặc AlCl_3 được bổ sung, có tính đến (Phương trình II), tất cả nhóm hydroxit hoặc hydroxyl có mặt sau đó được chuyển hóa một cách đáng tin cậy ở bước tiếp đó khi nạp đầy chất dẫn ion dạng rắn vào ô pin, như mô tả dưới đây.

Sau đó, các nguyên tử hydro của các nhóm hydroxit hoặc hydroxyl có thể được loại ra khỏi ô pin. Nhằm mục đích này, lượng lưu huỳnh đioxit cao hơn có thể được bổ sung vào ô pin, cụ thể là trước khi hoặc khi ô pin hoặc pin được nạp đầy các chất dẫn ion dạng rắn. Sau đó, tốt hơn là lưu huỳnh đioxit dư này được loại ra sau khi pin đã được nạp trong lần đầu tiên vì trong lần sạc đầu tiên, các proton được tạo ra từ các ion hydroxit hoặc nhóm hydroxyl được khử thành hydro. Sau đó, chúng được loại ra khỏi ô pin, được làm lạnh, ví dụ đến nhiệt độ -30°C , với lưu huỳnh đioxit dư. Bằng cách này, nguyên tử hydro có thể được loại ra khỏi các hợp chất của chúng dưới dạng phân tử hydro từ pin hoặc ô pin, sao cho, lý tưởng là, không còn có nhóm hydroxit hoặc nhóm hydroxyl nào được chứa trong ô pin thành phẩm.

Thực tế, chỉ khi mà là tất cả các ion tetracloroaluminat theo phương trình II được sử dụng hết, thì quá trình chuyển hóa của lithi thiodicloroaluminat chứa lưu huỳnh đioxit dạng rắn với các ion O^{2-} thành lithi sulfua, lithi aluminat và lithi clorua bắt đầu với công thức cộng gộp sau:



Do vậy, các sản phẩm ít tan trong lưu huỳnh đioxit được tạo ra. Phản ứng tiếp theo của lithi sulfua không xảy ra nữa vì thiếu tetracloroaluminat.

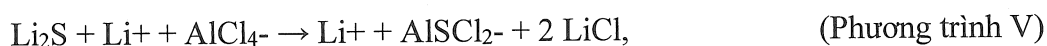
Cụ thể, phương án là được ưu tiên là phương án mà trong đó ô pin, ít nhất sau khi tất cả các ion O^{2-} đã được sử dụng hết, không chứa các chất với công thức theo hệ số tỷ lệ lượng KAX_4 , cụ thể là không chứa LiAlCl_4 , trong đó các chữ viết tắt K, A, và X cũng dùng để biểu thị các nguyên tố theo các nhóm nguyên tố nêu trên. Sẽ tốt hơn nếu pin, ít nhất sau khi tất cả các ion O^{2-} đã được sử dụng hết, không chứa tất cả các chất mà đáp ứng công thức theo hệ số tỷ lệ lượng KAX_4 trong tổ hợp bất kỳ của các nguyên tố mà được sử dụng và được chỉ định bằng các chữ viết tắt nêu trên. Theo cách khác, sẽ tốt hơn nếu pin, ít nhất sau khi tất cả các ion O^{2-} đã được sử dụng hết, ít nhất là không chứa chất với công thức theo hệ số tỷ lệ lượng KAX_4 , mà thu được bằng cách đưa vào các nguyên tố mà được chọn đối với chất dẫn ion dạng rắn chứa lưu huỳnh đioxit.

Chất dẫn ion dạng rắn cũng có thể chứa các chất rắn bổ sung khác nhau. Các chất rắn này có thể là các tạp chất. Tuy nhiên, đáng ngạc nhiên là đã được chứng minh, ví dụ, trong trường hợp các pin nêu trên với hơn 50.000 chu trình sạc và phóng điện đầy đủ, được rằng việc đưa các chất rắn đã được tạo ra, như lithi aluminat hoặc lithi clorua, vào chất dẫn ion dạng rắn chứa lưu huỳnh đioxit không làm suy giảm quá mức chức

năng của pin. Sau khi chuyển hóa hoàn toàn lithi tetracloaluminat được đưa vào với dung dịch chất điện phân lỏng theo (Phương trình I), thì tỷ lệ lưu huỳnh đioxit được tăng lên từ $\text{LiAlCl}_4 \times 6 \text{SO}_2$ với 6 SO_2 cho mỗi lithi tetracloaluminat đến 11 SO_2 cho mỗi lithi thiodicloaluminat (tiêu thụ một SO_2 cho mỗi lần chuyển hóa theo công thức). Đối với mỗi lithi thiodicloaluminat được tạo ra chứa lưu huỳnh đioxit, ví dụ, $\text{LiAlSCl}_2 \times 4 \text{SO}_2$, 6 lithi clorua không hòa tan và 1 aluminat không hòa tan sẽ được tạo ra. 7 SO_2 còn lại sẽ ở trong pha khí và trong pha lỏng. Do điện trở trong của pin thay đổi trong quá trình phản ứng theo (Phương trình I) thực tế là không tăng, nên nó có thể sạc và xả pin nửa giờ trong toàn bộ thời gian chu trình.

Ngoài ra/thay cho lithi clorua hoặc lithi aluminat, chất dẫn ion dạng rắn cũng có thể còn chứa thêm các chất rắn bổ sung, như nhôm oxit hoặc các chất phụ gia ion. Tuy nhiên, các hợp chất mà giải phóng nhôm clorua bằng phản ứng tự phân ly hoặc phản ứng hoá học và do vậy ăn mòn lớp dithionit lithi phải được loại trừ. Đặc biệt là, chất dẫn ion dạng rắn không được chứa các chất với công thức theo hệ số tỷ lệ lượng KAX_4 , trong đó K, A, và X là như được xác định trên đây, và X cũng có thể là X' .

Việc sản xuất chất dẫn ion dạng rắn tinh khiết và nạp đầy ô pin bằng chất dẫn ion dạng rắn tinh khiết có thể đạt được theo nhiều cách khác nhau. Như được mô tả trong WO2017/178543 A1, lithi thiodicloaluminat có thể được điều chế từ phản ứng của lithi sulfua với nhôm clorua, xem phương trình V dưới đây, hoặc bằng cách tetracloaluminat hóa, trong mỗi trường hợp trong dung môi là lưu huỳnh đioxit, xem phương trình VI dưới đây. Lithi clorua được kết tủa trong cả hai phản ứng, ví dụ, được lọc bỏ.



Do độ hòa tan của lithi thiodicloaluminat xấp xỉ 0,4 mol/ lít lưu huỳnh đioxit lỏng ở nhiệt độ phòng, nên các lỗ/khoảng trống trong ô pin có thể được nạp đầy bằng cách nạp đầy ô pin bằng dung dịch bão hoà và sau đó loại bỏ một phần lưu huỳnh đioxit và dẫn đến việc kết tủa chất dẫn ion dạng rắn tinh khiết. Quy trình này có thể được lặp lại vài lần. Do độ hòa tan của lithi thiodicloaluminat trong lưu huỳnh đioxit lỏng tăng khi nhiệt độ tăng, nên việc nạp đầy ở cao và áp suất tăng tương ứng cũng có thể có lợi.

Khi nạp đầy pin, trong vỏ mà một hoặc nhiều điện cực âm hoặc dương được bố trí, ví dụ, dưới dạng xếp chồng thành bộ, phải đảm bảo rằng các điện cực này không tiếp xúc

điện với nhau, tức là các điện cực không được chạm vào nhau, trước khi nạp đầy. Điều này có thể đạt được bằng cách đặt chất cách điện xốp hoặc chất ngăn cách xốp giữa hai điện cực liền kề, giúp giữ hai điện cực liền kề này cách nhau một khoảng cách khi nạp đầy chất điện phân lỏng vào pin này. Do các lỗ của chất cách điện hoặc chất ngăn cách cũng được nạp đầy khi pin được nạp đầy chất lỏng, tức là chất dẫn ion dạng rắn đã được hoà tan, và chất dẫn ion dạng rắn sau đó cũng kết tủa trong các vị trí đó, nên dòng ion giữa các điện cực có thể được tạo ra. Tốt hơn là, sản phẩm không dẹt bằng sợi thủy tinh, các chất gốm xốp mịn hoặc xốp thô là các chất thích hợp làm chất cách điện hoặc chất ngăn cách. Đặc biệt ưu tiên sử dụng lớp các chất vô cơ trơ đã được nghiền mịn, như nhôm oxit hoặc silic carbua, hoặc các chất phản ứng như lithi aluminat.

Một phương án thay thế để sản xuất chất dẫn ion dạng rắn trong lưu huỳnh đioxit sẽ là, ví dụ sản xuất theo công thức (Phương trình V) bằng cách làm nóng chảy lithi tetracloaluminat với việc lọc lithi clorua kết tủa và nạp (một phần) vào các lỗ/khoảng trống của ô pin hoặc pin với dịch nóng chảy đã được lọc. Sau khi dịch nóng chảy này được làm lạnh, ô pin hoặc pin được thiết lập ở trị số q mong muốn bằng cách khí hóa với lưu huỳnh đioxit.

Để làm phương án thay thế cho quy trình nêu trên để sản xuất chất dẫn ion dạng rắn dựa trên phản ứng của lithi sulfua với nhôm clorua (AlCl_3) hoặc lithi tetracloaluminat, chất dẫn ion dạng rắn cũng có thể được tạo ra từ phản ứng của lithi clorua với nhôm thioclorua (AlSCl). Ngoài ra, chất dẫn ion dạng rắn cũng có thể được tạo ra bằng cách sử dụng các phương pháp khác. Ví dụ, US 4,362 794 mô tả haih sản xuất chất dẫn ion dạng rắn, bằng cách sử dụng các chất ban đầu khác nhau.

Theo hai phương pháp nêu trên, cũng có thể chỉ nạp đầy các phần tử riêng lẻ của ô pin, ví dụ chỉ điện cực âm hoặc chỉ điện cực dương hoặc khoảng không nằm giữa hai điện cực này, bằng chất dẫn ion dạng rắn tinh khiết.

Về cơ bản, có rất nhiều cách lựa chọn khác nhau để đưa chất dẫn ion dạng rắn vào ô pin. Trong phần sau, các cách khác nhau a) – d) sẽ được mô tả bằng cách ví dụ như cách làm thế nào để chất dẫn ion dạng rắn chứa lưu huỳnh đioxit có thể được đưa vào hoặc được tạo ra trong ô pin hoặc ở một trong hai điện cực:

a) Trong quá trình sản xuất các điện cực, tốt hơn là lượng tương ứng của lithi sulfua đã được nghiền mịn được đưa theo cách được phân tán cao vào các điện cực âm hoặc

đương hoặc cả hai điện cực. Nhằm mục đích này, đường kính hạt của lithi sulfua tốt hơn là nên nhỏ hơn $1/10$ đường kính hạt của khối hoạt động tương ứng. Sau khi lắp đặt ô pin hoặc các ô trong pin, pin được nạp đầy chất điện phân lỏng được làm bằng LiAlCl_4 và lưu huỳnh đioxit, trong đó lượng lithi tetracloaluminat được xác định ít nhất là sao cho đủ để chuyển hóa với Li_2S và mức tiêu thụ các ion O^{2-} nêu trên, và lượng lưu huỳnh đioxit được xác định ít nhất sao cho, sau khi hoàn thành phản ứng theo (Phương trình V), đạt được trị số q mong muốn. Kết quả là, tốt hơn nếu không còn chất điện phân lỏng nữa.

Lượng lưu huỳnh đioxit cao hơn có thể được loại ra trước khi hoặc sau lần sạc đầu tiên. Lần này đặc biệt hữu ích nếu, ví dụ hydro được tạo ra trong pin từ nhóm hydroxyl trên graphit hoặc nói chung là từ các lượng vết nước khi pin được nạp lần đầu, mà phần lớn có thể được lấy ra khỏi ô pin, được làm lạnh, ví dụ đến -30°C , với lượng lưu huỳnh đioxit dư.

Sau khi nạp đầy dung dịch chất điện phân lỏng vào ô pin, ô pin này được làm nóng đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30 đến 40°C , để phản ứng theo (Phương trình V) xảy ra trong thời gian vài phút hoặc vài giờ, và lưu huỳnh đioxit chứa lithi thiodicloaluminat rắn được kết tủa làm chất dẫn ion dạng rắn.

Nếu chỉ một loại điện cực (ví dụ điện cực âm) được nạp đầy lithi sulfua, thì lượng lithi sulfua và lưu huỳnh đioxit có thể được xác định sao cho thực tế là tất cả các lỗ của cả hai loại điện cực đều được nạp đầy chất rắn, lithi thiodicloaluminat chứa lưu huỳnh đioxit thông qua độ hòa tan của lithi thiodicloaluminat trong lưu huỳnh đioxit lỏng tự do. Tùy thuộc vào độ dài của các đường khuếch tán, quá trình này có thể mất từ vài giờ đến vài ngày. Vì độ hòa tan cao hơn ở nhiệt độ cao, nên tốt hơn là quá trình này được thực hiện ở nhiệt độ 40°C hoặc cao hơn.

b) hỗn hợp dạng bột mịn của lithi sulfua với lithi clorua cộng với nhôm clorua đẳng phân tử, là các tiền chất của lithi tetracloaluminat, tức là muối có tính dẫn điện của chất điện phân lỏng, hoặc lithi tetracloaluminat (lượng theo hệ số tỷ lệ tương ứng với a)), tốt hơn là cũng được đưa vào một hoặc cả hai điện cực của ô pin trong khi sản xuất các điện cực. Sau đó, ô pin này được nạp đầy lượng lưu huỳnh đioxit lỏng thích hợp và được xử lý thêm theo a).

c) Trong phản ứng của lithi sulfua và nhôm clorua theo (Phương trình VI) trong ô pin hoặc một hoặc cả hai điện cực, hệ số tỷ lệ theo a) cũng được quan sát. Hỗn hợp

dạng bột mịn của lithi sulfua và nhôm clorua được đưa vào một hoặc cả hai loại điện cực. Sau đó, ô pin nạp đầy lưu huỳnh đioxit lỏng và được xử lý thêm theo phương pháp tương tự với a).

d) Trong ô pin, trong đó một loại điện cực chứa lithi sulfua dạng bột mịn, nhôm clorua được đưa vào các lỗ của loại điện cực còn lại, hoặc nếu cả hai loại điện cực chứa lithi sulfua dạng bột mịn, thì một lượng lớn bột nhôm clorua mịn theo c) được đưa vào, ví dụ vào các khoảng trống khác trong pin. Ô pin được nạp đầy lưu huỳnh đioxit lỏng và được xử lý theo phương pháp tương tự với c).

Tốt hơn là, chất dẫn ion dạng rắn đóng vai trò là chất cách điện hoặc chất ngăn cách giữa các điện cực âm và dương. Tốt hơn là, sự phân tách điện tử giữa điện cực dương và điện cực âm trong ô pin hoặc giữa hai loại điện cực trong ô pin được thực hiện bằng một miếng đệm mỏng, không dẫn điện, mà được cấu thành bởi chất dẫn ion dạng rắn, hoặc chất dẫn ion dạng rắn với các chất rắn, hoặc chứa chất dẫn ion dạng rắn.

Trong trường hợp hai loại điện cực được ngăn cách điện tử trong ô pin bằng các lớp gồm xốp thô hoặc mịn, vải gốm hoặc thủy tinh mỏng, sản phẩm không dẹt mỏng dùng để lọc hoặc tương tự, thì các phương pháp đã biết để sản xuất và nạp đầy chất dẫn ion dạng rắn tinh khiết hoặc các phương pháp đã được mô tả trong các ví dụ a) đến d) để đưa vào chất dẫn ion dạng rắn có thể được sử dụng. Mặt khác, lượng chất dẫn ion dạng rắn được tạo ra có thể được xác định theo các phương pháp nêu trên và các ví dụ sao cho các lỗ hoặc phần thể tích của chất cách điện hoặc chất ngăn cách được lấp đầy.

Theo các ví dụ a) đến d), lithi sulfua dạng bột mịn hoặc các hỗn hợp của chúng tốt hơn là được đưa dưới dạng lớp mỏng trực tiếp lên một hoặc cả hai loại điện cực. Sau đó, chất dẫn ion dạng rắn chứa lưu huỳnh đioxit của lithi thiodicloaluminat được tạo ra trong khi nạp đầy bằng cách phản ứng với dung dịch chất điện phân lỏng, như được nêu trên trong mục a) đến d).

Để tạo ra lớp cách điện hoặc lớp ngăn cách điện tử, lượng nhỏ chất kết dính, ví dụ 4 % trọng lượng, được áp dụng cho bột lithi sulfua hoặc, như được nêu trên trong mục a) đến d), trước khi đưa chúng vào một hoặc cả hai loại điện cực để làm tăng độ ổn định cơ học trong quá trình lắp ráp pin. Nhằm mục đích này, ví dụ, THV (terpolyme được làm bằng TFE (tetrafluoretylen), HFP (hexafluoropropylene) và VDF (vinyliden florua)) được hòa tan trong axeton, trong đó lithi sulfua dạng bột mịn hoặc các hỗn hợp của

chúng ở trạng thái lơ lửng, là thích hợp. Sau khi đưa hỗn hợp lên điện cực và sau đó làm bay hơi axeton, lớp ổn định cơ học tạo ra từ hỗn hợp đã được đưa lên này.

Theo phương án thay thế, các chất phản ứng thuộc các lựa chọn nêu trên từ a) đến d), tức là bột lithi được nghiền mịn hoặc với lượng chất kết dính tăng, có thể được kết hợp với nhau sao cho lớp mỏng của hỗn hợp này tạo ra màng tự hỗ trợ sau khi đóng rắn. Màng như vậy có thể được bố trí làm lớp cách điện hoặc lớp ngăn cách giữa các điện cực liền kề trong khi sản xuất ô pin, để ngăn ngừa sự tiếp xúc điện giữa chúng.

Khi chất điện phân lỏng được rót vào ô pin, chất dẫn ion dạng rắn tạo ra trong khi lithi tetracloaluminat của chất điện phân phản ứng với lithi sulfua đã được nghiền mịn hoặc với hỗn hợp dạng bột mịn của lithi sulfua với lithi clorua và nhôm clorua đẳng phân tử, hoặc với hỗn hợp dạng bột mịn của lithi sulfua và nhôm clorua, mà được đưa vào các điện cực như nêu trên từ a) đến d). Chất dẫn ion dạng rắn này có đặc tính cách điện hoặc ngăn cách. Do đó, theo một phương án, ô pin có lớp cách điện hoặc lớp ngăn cách, mà được tạo ra bởi phản ứng của lithi sulfua với chất điện phân lỏng trên hoặc trực tiếp trên điện cực.

Theo phương án thay thế, ô pin cũng có thể có chất ngăn cách thích hợp khác, ví dụ, bộ lọc sợi thủy tinh, mà hiện đang có bán trên thị trường dưới tên Pall và có độ dày 0,25 mm.

Một ưu điểm của chất dẫn ion dạng rắn là ở chỗ - trái với các dung dịch chất điện phân hữu cơ trong các ô lithi-ion thường được sử dụng trong thực tế - nó không dễ cháy. Các rủi ro về an toàn đã biết của các ô lithi-ion đặc biệt là do dung dịch điện phân hữu cơ của chúng. Khi một ô lithium-ion bắt lửa hoặc thậm chí phát nổ, thì dung môi hữu cơ của dung dịch điện phân tạo thành vật liệu dễ cháy. Pin theo sáng chế, có chứa chất dẫn ion dạng rắn, tốt hơn là về cơ bản không chứa chất hữu cơ, trong đó thuật ngữ "về cơ bản" dùng để chỉ thực tế lượng chất hữu cơ có thể có là rất nhỏ nên chúng không gây ra bất kỳ rủi ro nào về an toàn.

Chất dẫn ion dạng rắn theo sáng chế chứa lưu huỳnh đioxit trong các công thức nêu trên $K(ASX_2)_p \times q SO_2$ hoặc $K(ASXX')_p \times q SO_2$. Trong trường hợp này, SO_2 có thể được sử dụng dạng tinh khiết nhất có thể, tức là với lượng tạp chất nhỏ nhất có thể.

Nếu ô pin vẫn còn chứa một lượng nhỏ KAX_4 dư thừa sau khi hoàn thành pin, nó sẽ được sử dụng hết theo phản ứng tự phóng điện nêu trên.

Ngay sau khi chất KAX_4 , cụ thể là $LiAlCl_4$, ít nhất sau khi tiêu thụ tất cả các ion O^2 , không còn có mặt trong ô pin, thì sự tự xả theo phương trình nêu trên, hoặc phương trình tương tự, bất ngờ không xảy ra nếu các chữ viết tắt K, A, và X không đại diện cho lithi hoặc nhôm hoặc clo. Do đó, không có sự tiêu thụ của các ion lithi hoặc lượng điện tích và không có các muối ít tan hoặc kết tủa được tạo ra.

Do đó, cũng đủ cho hoạt động lâu dài của ô pin mà ban đầu nó chỉ được nạp đầy lượng chất dẫn ion dạng rắn chứa lưu huỳnh đioxit giảm đáng kể so với các ô pin thông thường được nạp đầy các chất điện phân lỏng chứa SO_2 . So với các ô pin thông thường được nạp đầy các chất điện phân lỏng chứa SO_2 , thì lượng các chất dẫn ion dạng rắn chứa lưu huỳnh đioxit được đưa vào trong khi sản xuất pin có thể là giảm xuống còn khoảng một phần ba, khiến cho pin có mật độ năng lượng cao hơn.

Với chất điện phân mới, phản ứng theo phương trình nêu trên (Phương trình I) không xảy ra. Kết quả là, có thể có lợi nếu bỏ qua việc đưa thêm lượng điện tích hoặc lượng ion lithi để bù cho hiện tượng tự xả theo phương trình (Phương trình I). Kết quả là, dung lượng của các điện cực có thể được xác định một cách phù hợp hơn. Do đó, lượng chất dẫn ion dạng rắn chứa lưu huỳnh đioxit liên quan đến các quá trình sạc và phóng điện gần như được giữ lại hoàn toàn trong suốt tuổi thọ của ô pin.

Đặc biệt, trong phương án được ưu tiên, có thể đạt được việc giảm lượng chất lỏng ban đầu của chất điện phân và việc thay thế chất điện phân lỏng bằng chất dẫn ion dạng rắn chứa lưu huỳnh đioxit, trong đó điện cực dương có độ xốp nhỏ hơn 25%, nhỏ hơn 20%, nhỏ hơn 15%, và, theo cách khác, cụ thể là nhỏ hơn 12%. Theo cách khác hoặc ngoài ra, tốt hơn nếu theo một phương án khác là điện cực âm có độ xốp nhỏ hơn 25%, nhỏ hơn 20%, nhỏ hơn 15% và, theo cách khác, cụ thể là nhỏ hơn 12%.

Sự giảm độ xốp tương ứng của điện cực có thể đạt được đặc biệt ở chỗ, đối với điện cực tương ứng, tốt hơn là được tạo ra với các hạt có đường kính R, các hạt của cùng một chất nhưng với đường kính nhỏ hơn, cụ thể là $R/3$, được bổ sung vào theo hệ số tỷ lệ. Điều này làm cho các hạt nhỏ hơn được bố trí trong các khe hở giữa các hạt lớn hơn. Ngoài độ xốp thấp hơn, các điện cực như vậy thường có độ ổn định cơ học cao hơn.

Năng lượng riêng và mật độ năng lượng của pin có thể được tăng lên từ 65Wh/kg hoặc 200Wh/l của pin sạc trước thông thường lên hơn 155Wh/kg hoặc hơn 470Wh/l bằng cách sử dụng chất dẫn ion dạng rắn và làm giảm độ xốp từ, ví dụ 30% xuống 12%. Do đó, dung lượng danh định cho pin hình lăng trụ có kích thước bên ngoài là 130mm × 130mm × 24,5mm có thể tăng lên, ví dụ từ khoảng 22Ah của pin sạc trước thông thường lên hơn 61Ah.

Nói chung, vỏ pin được thiết kế sao cho nó không thể bị hơi nước hoặc oxy xâm nhập. Tốt hơn là, vỏ kim loại thích hợp cho các pin theo sáng chế mà có áp suất bên trong tăng. Nếu áp suất của lưu huỳnh đioxit đối với khoảng nhiệt độ hoạt động có thể được thiết lập sao cho hầu như không có bất kỳ sự gia tăng áp suất bên trong nào, thì các ô dạng túi thông thường cũng thích hợp.

Sự giảm dung lượng theo số chu trình được giảm đáng kể bằng cách sử dụng chất dẫn ion dạng rắn chứa lưu huỳnh đioxit theo sáng chế. Sự tự xả bị dập tắt đến mức thực tế không thể đo được nữa.

Trong tài liệu (Ohta, N.; Takada, K.; Zhang, L.; Ma, R.; Osada, M.; T. Sasaki, T.: Adv. Mater., 18 (2006) 2226), điện trở tiếp xúc ion lithi cao ở lớp biên giữa điện cực và chất dẫn ion dạng rắn được mô tả như là một vấn đề cơ bản khi sử dụng các chất dẫn ion dạng rắn. Trong trường hợp trên, điện trở cao ở lớp biên được cho là do vùng không gian sạc tạo ra dọc theo lớp biên. Trong đó, sự suy giảm ion lithi xảy ra ở phía bên của chất dẫn ion dạng rắn để duy trì cân bằng của điện thế hóa học ở lớp biên. Đã chứng minh rằng vùng không gian sạc bất lợi như vậy có thể được giảm bớt hoặc tránh được bằng cách đưa vào một lớp đệm

Theo hiểu biết của các tác giả sáng chế, lớp dithionit lithi có chức năng như một lớp đệm trong các ô pin chứa chất dẫn ion dạng rắn chứa lưu huỳnh đioxit. Ví dụ, nó được tạo ra trên điện cực âm ở điện thế dưới 3V so với Li/Li⁺ thông qua quá trình khử lưu huỳnh đioxit khi ô này được nạp lần đầu.

Cũng có thể đưa ít nhất một phần các lớp đệm đã biết, như LiNbO₃, lên bề mặt của các điện cực. Tuy nhiên, như được mô tả trong WO2015/067795, tốt hơn là lớp dithionit lithi ổn định cũng được tạo ra đặc biệt trên điện cực dương.

Do đó, có lợi nếu chất dẫn ion dạng rắn theo sáng chế về cơ bản không chứa các chất mà ăn mòn, hoà tan hoặc theo cách khác phá vỡ hoặc làm hỏng lớp dithionit lithi mong muốn. Thuật ngữ “về cơ bản không” được dùng để chỉ chất có nhiều nhất với một lượng nhỏ đến mức nó không phá vỡ/làm hỏng lớp dithionit lithi. Ví dụ về các chất như vậy, mà không được cho là có mặt, là các chất oxy hóa, như clo, thionyl clorua, và sulfuryl clorua.

Đặc biệt là, thionyl clorua gây ra sự hình thành lớp lithi clorua phủ thụ động và tăng dần trên điện cực âm, mà trong mọi trường hợp, lớp này gây khó khăn cho việc tạo lớp dithionit lithi mong muốn.

Có thể tạo ra pin điện hóa với chất dẫn ion dạng rắn nêu trên và với các lỗ của ô pin được nạp đầy từ điện cực âm như sau. Điện cực dương thích hợp có thể được tạo ra với 94% trọng lượng photphat sắt lithi, mà đang được bán trên thị trường dưới tên thương mại TMAX-LFP-1, với 4% chất kết dính THV, mà đang được bán trên thị trường, ví dụ, từ 3M và dưới tên thương mại Dyneon THV 221 AZ, và 2% chất cải thiện độ dẫn điện, được bán bởi TIMCAL dưới tên thương mại SUPER P® được khuấy trong axeton để tạo ra bột nhão. Bột nhão này được đưa vào bột niken, mà có thể mua được, ví dụ, từ Duranice Applied Materials. Sau khi làm bay hơi dung môi, bột niken được ép với bột nhão từ độ dày ban đầu 1,6mm xuống 0,6mm và sau đó được xử lý nhiệt ở nhiệt độ 120°C.

Theo một phương án, điện cực âm thích hợp có thể được tạo ra, trong đó 15% trọng lượng lithi sulfua được nghiền mịn, tức là với đường kính hạt D_{50} nhỏ hơn 5 μ m, được khuấy trong axeton để tạo ra bột nhão với 85% trọng lượng graphit, mà có bán ở TIMCAL dưới tên thương mại SLP50, và được đưa vào bột niken, mà đang được bán trên thị trường ở Duranice Applied Materials. Sau khi làm bay hơi axeton, bột niken đã được nạp đầy lithi sulfua và graphit được ép từ độ dày ban đầu 0,8mm xuống 0,4mm.

Theo một phương án, sau đó 9 điện cực âm và 8 điện cực dương có thể được đặt theo kiểu bố trí xen kẽ trong vỏ pin, ví dụ, vỏ thép bằng không gỉ, trong đó mỗi bộ phận cách được bố trí giữa điện cực âm và điện cực dương liền kề. Tốt hơn là, các điện cực được bố trí bên ngoài bộ điện cực là điện cực âm. Sau đó, vỏ pin có thể được đóng lại bằng nắp, trong đó nắp có ống nạp và nắp được kết nối chắc chắn với phần còn lại của vỏ theo cách kín khí, ví dụ, bằng cách hàn trong trường hợp vỏ bằng thép không gỉ. Ở nhiệt độ xấp xỉ -20°C, sau đó vỏ có thể được nạp đầy chất điện phân $\text{LiAlCl}_4 \times 8 \text{SO}_2$,

trong đó chất điện phân này (vẫn) là chất lỏng. Nhằm mục đích này, lượng chất điện phân được đưa vào được xác định sao cho 80% trọng lượng, tốt hơn là hơn 80% trọng lượng, và đặc biệt 100% lithi tetracloaluminat được đưa vào là đủ để chuyển hóa hoàn toàn lithi sulfua.

Sau đó, pin đã được nạp đầy sẽ được lưu trữ trong một khoảng thời gian dài hơn, ví dụ, trong thời gian 7 ngày và ở nhiệt độ 40°C. Trong khoảng thời gian này, chất điện phân lỏng được đưa vào được chuyển hóa thành chất dẫn ion dạng rắn bằng cách phản ứng với lithi sulfua, trong đó một phần nhỏ chất điện phân lỏng vẫn ở trạng thái lỏng, mà theo phương án này thường tối đa là 20% trọng lượng chất dẫn ion dạng rắn. Sau đó, chất điện phân lỏng còn lại này được xả ra khỏi pin được lật ngược và qua ống nạp của nắp.

Trước quá trình nạp, tức là tức là ở trạng thái ban đầu, ô pin đã hoàn chỉnh về cơ bản chỉ chứa chất điện phân là chất dẫn ion dạng rắn và theo một phương án chứa chất dẫn ion dạng rắn làm chất điện phân lỏng với lượng nhỏ hơn 10% trọng lượng, theo phương án được ưu tiên chứa chất dẫn ion dạng rắn làm chất điện phân lỏng với lượng nhỏ hơn 5% trọng lượng, và theo phương án được ưu tiên nhất chứa chất dẫn ion dạng rắn làm chất điện phân lỏng với lượng nhỏ hơn 1% trọng lượng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất dẫn điện ion dạng rắn dùng cho pin sạc điện hóa không chứa nước có công thức theo hệ số tỷ lệ $K(ASXX')_p \times q SO_2$, trong đó K là cation thuộc nhóm Li, Na, Mg, Ca hoặc Zn, A là nguyên tố thuộc nhóm chính thứ ba, S là lưu huỳnh, hoặc selen, X và X' là halogen và SO_2 là lưu huỳnh đioxit, trong đó trị số q lớn hơn 0 và nhỏ hơn hoặc bằng 100.
2. Chất dẫn điện ion dạng rắn theo điểm 1, trong đó trị số q nhỏ hơn 50.
3. Chất dẫn điện ion dạng rắn theo điểm 1, trong đó trị số q nhỏ hơn 10.
4. Chất dẫn điện ion dạng rắn theo điểm 1, trong đó trị số q nhỏ hơn 5.
5. Chất dẫn điện ion dạng rắn theo điểm 1, trong đó trị số q nhỏ hơn 2.
6. Chất dẫn điện ion dạng rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó X và X' là halogen giống nhau.
7. Pin sạc điện hóa không chứa nước, bao gồm điện cực âm và điện cực dương và chất dẫn điện ion dạng rắn theo điểm 1.
8. Pin sạc điện hóa không chứa nước theo điểm 7, trong đó không có chất nào có công thức theo hệ số tỷ lệ KAX_4 , trong đó K, A, và X là như được xác định theo điểm 1.
9. Pin sạc điện hóa không chứa nước theo điểm 7 hoặc 8, trong đó điện cực âm không chứa chất dẫn điện ion dạng rắn.
10. Pin sạc điện hóa không chứa nước theo điểm 7, trong đó điện cực dương không chứa chất dẫn điện ion dạng rắn.
11. Pin sạc điện hóa không chứa nước theo điểm 7, trong đó pin này được tạo ra từ chất dẫn điện ion dạng rắn dưới dạng chất điện phân lỏng với lượng nhỏ hơn 10% trọng lượng.
12. Pin sạc điện hóa không chứa nước theo điểm 7, trong đó pin này chứa chất dẫn điện ion dạng rắn dưới dạng chất điện phân lỏng với lượng nhỏ hơn 5% trọng lượng.

13. Pin sạc điện hóa không chứa nước theo điểm 7, trong đó pin này chứa chất dẫn điện ion dạng rắn dưới dạng chất điện phân lỏng với lượng nhỏ hơn 1% trọng lượng.
14. Pin sạc điện hóa không chứa nước theo điểm 7, trong đó pin này chứa SO_2 tự do chỉ ở trạng thái khí.
15. Pin sạc điện hóa không chứa nước theo điểm 7, trong đó pin này chứa chất dẫn điện ion dạng rắn trong chất cách điện hoặc chất ngăn cách và/hoặc trong các khoảng trống nằm giữa điện cực dương và điện cực âm.
16. Pin sạc điện hóa không chứa nước theo điểm 7, trong đó điện cực dương hoặc điện cực âm có độ xốp nhỏ hơn 25%.
17. Pin sạc điện hóa không chứa nước theo điểm 7, trong đó điện cực dương hoặc điện cực âm có độ xốp nhỏ hơn 20%.
18. Pin sạc điện hóa không chứa nước theo điểm 7, trong đó điện cực dương hoặc điện cực âm có độ xốp nhỏ hơn 15%.
19. Pin sạc điện hóa không chứa nước theo điểm 7, trong đó điện cực dương hoặc điện cực âm có độ xốp nhỏ hơn 12%.
20. Bộ pin sạc điện hóa không chứa nước bao gồm vỏ và ít nhất một pin theo điểm 7.
21. Phương pháp sản xuất pin sạc điện hóa không chứa nước có chất dẫn điện ion dạng rắn theo điểm 1, bao gồm vỏ và ít nhất một điện cực âm và ít nhất một điện cực dương được bố trí trong vỏ này, và trong đó lithi sulfua được đưa vào vỏ này, bao gồm các bước:
 - nạp đầy chất điện phân lỏng vào vỏ để tạo ra chất dẫn điện ion dạng rắn; và
 - lưu giữ vỏ đã được nạp đầy chất điện phân lỏng.
22. Phương pháp sản xuất pin sạc điện hóa không chứa nước theo điểm 21, trong đó lithi sulfua được đưa vào vỏ này trên ít nhất một điện cực âm hoặc ít nhất một điện cực dương.

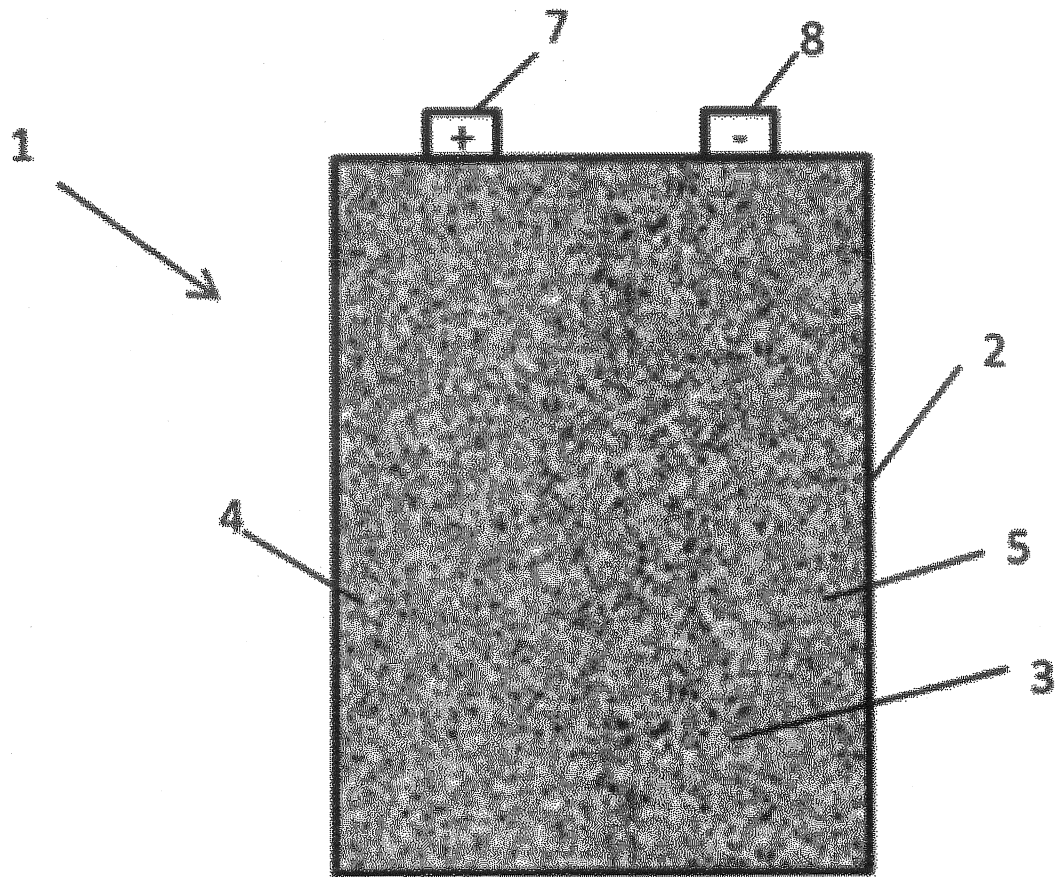
23. Phương pháp theo điểm 21, trong đó chất điện phân lỏng chứa solvat của lithi tetracloaluminat và lưu huỳnh đioxit.

24. Phương pháp theo điểm 21, bao gồm, trước khi nạp đầy chất điện phân lỏng vào vỏ, các bước trộn lithi sulfua với chất kết dính, và đưa lớp hỗn hợp thu được lên ít nhất một trong số ít nhất một điện cực âm và ít nhất một điện cực dương, và đưa ít nhất một trong số ít nhất một điện cực âm và ít nhất một điện cực dương có lớp này vào vỏ pin.

25. Phương pháp sản xuất pin sạc điện hóa không chứa nước có chất dẫn điện ion dạng rắn theo điểm 1, bao gồm vỏ và ít nhất một điện cực âm và ít nhất một điện cực dương được bố trí trong vỏ này, và trong đó lithi sulfua và muối có tính dẫn điện của chất điện phân lỏng để tạo ra chất dẫn điện ion dạng rắn hoặc các tiền chất của nó hoặc nhôm clorua được đưa vào vỏ này, bao gồm các bước:

- nạp đầy lưu huỳnh đioxit lỏng vào vỏ này; và
- lưu giữ vỏ đã được nạp đầy lưu huỳnh đioxit lỏng.

26. Phương pháp sản xuất pin sạc điện hóa không chứa nước theo điểm 25, trong đó lithi sulfua và muối có tính dẫn điện của chất điện phân lỏng hoặc các tiền chất của nó hoặc nhôm clorua được đưa vào vỏ này trong hoặc trên ít nhất một trong số các điện cực.

**Fig. 1**