



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



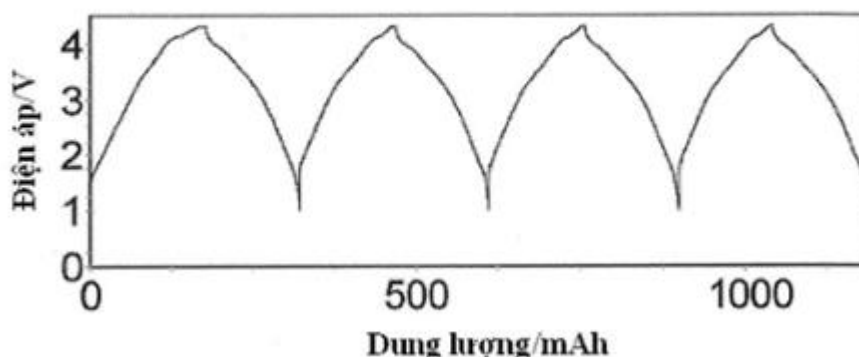
1-0041146

(51)^{2020.01} C01G 53/00; H01M 4/505; H01M 4/525; (13) B H01M 4/36

(21) 1-2020-05699 (22) 08/04/2019
(86) PCT/GB2019/051022 08/04/2019 (87) WO2019/197812 17/10/2019
(30) 1805884.2 09/04/2018 GB
(45) 25/09/2024 438 (43) 25/02/2021 395
(73) FARADION LIMITED (GB)
The Innovation Centre, 217 Portobello, Sheffield, South Yorkshire S1 4DP, United Kingdom
(72) BARKER, Jeremy (GB); HEAP, Richard (GB).
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) VẬT LIỆU OXIT KIM LOẠI DẠNG PHÂN LỚP VÀ PHA TẠP CHỨA NATRI TRONG PHA HỖN HỢP O3/P2, QUY TRÌNH SẢN XUẤT VẬT LIỆU NÀY, THIẾT BỊ TRỮ NĂNG LƯỢNG, VÀ ĐIỆN CỰC

(57) Sáng chế đề cập đến vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 bao gồm hỗn hợp chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2; trong đó vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này có công thức sau: $\text{Na}_a\text{A}_b\text{M}^1_c\text{M}^2_d\text{M}^3_e\text{M}^4_f\text{M}^5_g\text{O}_{2\pm\delta}$. Sáng chế cũng đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này, thiết bị trữ năng lượng, và điện cực bao gồm vật liệu này.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 và quy trình sản xuất vật liệu này. Sáng chế cũng mô tả việc sử dụng một hoặc nhiều vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này làm vật liệu hoạt hóa điện cực để sử dụng trong thiết bị trữ năng lượng, như ắc quy, đặc biệt là ắc quy nạp lại được, pin ion kim loại kiềm, thiết bị điện hóa và thiết bị điện sắc; và thiết bị trữ năng lượng bao gồm một hoặc nhiều điện cực bao gồm một hoặc nhiều vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Ắc quy ion natri tương tự như ắc quy ion lithi được sử dụng phổ biến hiện nay; đều là ắc quy thứ cấp có thể tái sử dụng bao gồm anốt (điện cực âm), catốt (điện cực dương) và vật liệu điện phân, cả hai đều có khả năng tích trữ năng lượng, và chúng đều nạp và xả thông qua cơ chế phản ứng tương tự. Khi ắc quy ion natri (hoặc ắc quy ion lithi) được nạp, các ion Na^+ (hoặc Li^+) được khử xen kẽ ra khỏi catốt và nạp vào anốt. Trong khi đó các electron cân bằng điện tích dịch chuyển từ catốt thông qua mạch bên ngoài bao gồm bộ nạp và vào anốt của ắc quy. Trong bước xả, quy trình tương tự xuất hiện nhưng theo hướng đối diện.

Ắc quy ion lithi đã nhận được rất nhiều sự chú ý trong những năm gần đây và là ắc quy cầm tay được ưu tiên đối với hầu hết các thiết bị điện tử được sử dụng hiện nay; tuy nhiên lithi không phải là kim loại rẻ tiền và được coi là quá đắt để sử dụng trong các ứng dụng trên quy mô lớn. Ngược lại ắc quy ion natri vẫn còn trong giai đoạn sơ khai nhưng được coi là có ưu điểm; natri dồi dào hơn nhiều so với lithi và một số nhà nghiên cứu dự đoán ắc quy ion natri sẽ cung cấp một cách rẻ hơn và bền hơn để tích trữ năng lượng trong tương lai, đặc biệt là đối với các ứng dụng trên quy mô lớn, như tích trữ năng lượng trên lưới điện. Tuy nhiên, rất nhiều việc vẫn chưa được hoàn thành trước khi ắc quy ion natri thực sự được bán trên thị trường.

Các oxit kim loại có công thức A_xMO_2 (trong đó A là một hoặc nhiều ion kim loại kiềm và M là một hoặc nhiều ion kim loại ít nhất một trong số các kim loại này có nhiều số oxy hóa, ví dụ kim loại chuyển tiếp) được biết là kết tinh trong một số cấu trúc được phân lớp khác nhau. Các oxit kim loại này được mô tả chi tiết trong bài báo C. Delmas et al in “*Structural Classification and Properties of the Layered Oxides*”, Physica 99B (1980) 81-85. Tóm lại, toàn bộ các cấu trúc được cấu thành từ cạnh MO_6 có chung cấu trúc tám mặt tạo thành các tấm $(MO_2)_n$. Các tấm này được xếp chồng lên nhau và được ngăn cách bởi các nguyên tử kim loại kiềm và vị trí chính xác của kim loại kiềm sẽ quyết định xem cấu trúc tổng thể của của oxit kim loại được mô tả là tám mặt (O), bốn mặt (T) hoặc lăng trụ (P). Trong mạng cấu thành từ các tấm hình lục giác, there are three có ba vị trí khả thi đối với các nguyên tử oxy, thường được đặt tên là A, B và C. Đây là thứ tự trong đó các tấm này được đóng gói với nhau dẫn đến các môi trường O, T và P. Chỉ số 2 hoặc 3 cũng được sử dụng để mô tả số lượng của các lớp kim loại kiềm trong đơn vị lặp lại vuông góc với hướng phân lớp. Ví dụ, khi các lớp được đóng gói theo thứ tự ABCABC, cấu trúc O3 được tạo ra. Cấu trúc này dịch chuyển sang 3 lớp kim loại kiềm trong đơn vị lặp lại và mỗi kim loại kiềm nằm trong môi trường tám mặt. Các vật liệu như vậy được đặc trưng bởi các ion kim loại kiềm nằm trong định hướng tám mặt và các hợp chất thông thường có cấu trúc này là A_xMO_2 ($x \leq 1$). Thứ tự ABAB với các ion kim loại kiềm theo định hướng bốn mặt sẽ tạo ra cấu trúc T1 đặc trưng của hợp chất A_2MO_2 . Quá trình đóng gói các tấm theo thứ tự ABBA tạo ra cấu trúc P2 trong đó một nửa lăng trụ có chung các cạnh với MO_6 tám mặt và nửa còn lại có chung các mặt và các hợp chất điển hình là $A_{\approx 0,7}MO_2$. Cuối cùng, quá trình đóng gói theo thứ tự ABBCCA tạo ra cấu trúc kiểu P3 trong đó toàn bộ các lăng trụ có chung một mặt với một MO_6 tám mặt và ba cạnh với ba MO_6 tám mặt của tấm tiếp theo. Hợp chất $A_{\approx 0,5}MO_2$ được phát hiện là có cấu trúc P3. Lưu ý rằng nghiên cứu của Delmas cho thấy rằng lượng của kim loại kiềm có mặt trong vật liệu A_xMO_2 có ảnh hưởng trực tiếp đến cấu trúc tổng thể của của oxit kim loại.

Nghiên cứu thêm các hợp chất A_xMO_2 , bài báo Y. J. Shin et al., Solid State Ionics 132 (2000) 131-141, đề cập đến quy trình sản xuất và đặc tính cấu trúc của oxit kiểu lớp $Na_xNi_{x/2}Ti_{1-x/2}O_2$ trong đó x nằm khoảng $0,6 \leq x \leq 1,0$. Cụ thể, bài báo này bộc lộ rằng pha đơn hình mặt thoi (kiểu O) quan sát được khi $0,72 < x \leq 1,0$ và mạng lục giác pha

đơn (kiểu P) quan sát được khi $0,6 \leq x \leq 0,72$. Bài báo này cũng lưu ý rằng mặc dù hỗn hợp chứa cả hai kiểu cấu trúc, O và P, được tạo ra khi $0,6 \leq x \leq 0,72$ được gia nhiệt ở nhiệt độ khoảng 1223°K (xấp xỉ 950°C), nhưng khi hỗn hợp này được gia nhiệt đến nhiệt độ cao hơn khoảng 1373°K (xấp xỉ 1100°C), thì kiểu cấu trúc P pha đơn được tạo ra.

Các nghiên cứu khác, ví dụ bài báo M. Pollet et al; “Structure and Properties of Alkali Cobalt Double Oxides $A_{0,6}CoO_2$ (A=Li, Na and K) J. Inorg. Chem. 2009, 48, 9671-9683, bộc lộ rằng khi A là lithi, thì hợp chất kết tinh theo cấu trúc O3, khi A là natri thì hợp chất có cấu trúc P’3 và khi A là kali, thì hợp chất có cấu trúc kiểu hệ P2. Trong khi đó, bài báo G. Ceder et al “*Synthesis and Stoichiometry of Different Layered Sodium Cobalt Oxides*” Chem. Mater. 2014, 26, 5288-5796, bộc lộ rõ ràng hơn về mối quan hệ đường như tồn tại giữa hàm lượng natri và các thông số mạng tinh thể; và kết luận rằng khi Na_xCoO_2 được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 450°C đến 750°C và x nằm trong khoảng từ 0,60 đến 1,05, thì chỉ có thể thu được các miền pha đơn O3, O’3 và P’3 khi x tương ứng bằng 1,00, 0,83, 0,67, và pha P2 đơn được tạo ra khi x nằm trong khoảng từ 0,68 đến 0,76.

Cuối cùng, bài báo Shaohua Guo et al.: “*A layered P2- and O3-type composite as a high-energy cathode for rechargeable sodium-ion batteries* (Angewandte Chemie 54, 5894-5899, 2015) đề cập đến hợp chất có công thức: $Na_{0,66}Li_{0,18}Mn_{0,71}Ni_{0,21}Co_{0,08}O_{2-\delta}$, sử dụng các trị số δ thông thường đã biết trong lĩnh vực này (tức là nằm trong khoảng từ 0 đến 0,1), được tính là các hợp chất chứa các ion mangan có số oxy hóa bằng nhỏ hơn 4+. Các hợp chất này hoàn toàn khác với và sẽ có đặc tính điện hóa, hoàn toàn khác với các vật liệu theo sáng chế.

Các yêu cầu đối với ắcquy nạp lại được bao gồm chi phí, điện dung, khối lượng, điện áp, và thể tích pin, sẽ phụ thuộc vào mục đích sử dụng cuối của nó. Ví dụ, hộp ắcquy nhỏ gọn, với mật độ năng lượng thể tích cao sẽ cần thiết cho các ứng dụng cân bằng tải dân dụng và thương mại, trong khi đó các thiết bị điện tử cầm tay cần có cả hộp ắcquy nhỏ gọn và trọng lượng nhẹ, tức là mật độ năng lượng trọng lượng và thể tích cao; các ứng dụng khác có thể yêu cầu dung lượng cao và đối với các ứng dụng này, pin phải đạt được điện áp hoạt động cao và có độ dẫn điện ion và điện tử cao.

Đã biết rằng các vật liệu catốt ắc quy ion natri được phân lớp (ví dụ các oxit kim loại chuyển tiếp natri (hợp chất Na_xMO_2)) đạt được mật độ điện tích cao nhất và tỷ lệ dung lượng cao nhất, thường thiếu hụt Na ($x = 0,6$ to $0,72$) và các vật liệu này là vật liệu pha P2. Ví dụ, Lu and Dahn, J. Electrochem. Soc., 2001, 148, A710-715, kiểm chứng được rằng oxit $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ được phân lớp P2 có thể trao đổi thuận nghịch các ion Na trong các pin một nửa natri. Hơn nữa, Shirley Meng and D. H. Lee, Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15, 3304, bộc lộ rằng P2- $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ có khả năng tạo chu kỳ rất cao và tỷ lệ dung lượng cao, mặc dù lưu ý rằng các kết quả này chỉ đạt được khi vật liệu được nạp đến điện áp nhỏ hơn 4,22V; khi được nạp đến điện áp cao hơn 4,22V, dung lượng nạp không được duy trì trong quá trình tạo chu kỳ do quá trình chuyển pha từ P2 thành O2.

Ngược lại, các oxit kim loại chuyển tiếp natri (hợp chất Na_xMO_2) đạt được năng lượng riêng cao nhất thường chứa nhiều natri ($x = 0,72$ đến $1,00$) và phân tích cấu trúc cho thấy rằng các vật liệu này là vật liệu pha O3.

Như được mô tả trong bài báo “Review-Manganese-Based P2-Type Transition Metal Oxides as Sodium-ion Battery Cathode Materials” by R.J Clement et al published in J. Electrochem Soc., 162 (14) A2589-A2604 (2015), một số nhóm nghiên cứu đã nghiên cứu vật liệu catốt oxit kim loại chuyển tiếp được phân lớp composit và các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng việc kết hợp lithi vào $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ dẫn đến quá trình tăng trưởng liên phân tử chuyển vị của miền P2 và miền O3 trong cấu trúc, và tạo ra vật liệu có dung lượng riêng và tỷ lệ dung lượng được tăng cường. Dung lượng cao đạt được do pha O3 tạo ra khoang chứa ion natri lớn hơn, và tỷ lệ dung lượng cao đạt được do khoang được phân lớp P2 cho phép các ion Na^+ dễ dàng khuếch tán, trong bước nạp và bước xả. PCT/GB2015/051482 đề cập đến hỗn hợp chứa vật liệu chứa nikenat được pha tạp chứa loại thành phần thứ nhất là một hoặc nhiều thành phần có cấu trúc pha O3 trong đó lượng của kim loại kiềm nằm trong khoảng từ 0,85 đến 1 và lượng của niken $< 0,5$, cùng với một hoặc nhiều loại thành phần bổ sung được chọn từ một hoặc nhiều loại thành phần thứ hai là một hoặc nhiều thành phần có cấu trúc pha P2 trong đó lượng của kim loại kiềm bằng 0,4 đến < 1 và lượng của niken $< 0,5$, và loại thành phần thứ ba là một hoặc nhiều thành phần có cấu trúc pha P3 trong đó lượng của kim loại kiềm bằng 0,4 đến < 1 và lượng của niken $< 0,5$. Lưu ý rằng cấu trúc O3, cấu trúc P2 và cấu trúc P3 đối với mỗi

loại thành phần thứ nhất, loại thành phần thứ hai và loại thành phần thứ ba dường như được quyết định bởi lượng của kim loại kiềm được chứa trong mỗi thành phần này. Các vật liệu pha hỗn hợp được mô tả trong đơn nêu trên được sản xuất bằng cách trộn vật liệu pha P3 đã được có sẵn với vật liệu pha P2 đã có sẵn và/hoặc vật liệu pha P3, hoặc bằng cách gia nhiệt hỗn hợp chứa các tiền chất của vật liệu O3, vật liệu P2 và/hoặc vật liệu P3. Cụ thể liên quan đến việc gia nhiệt hỗn hợp chứa các tiền chất của vật liệu O3, vật liệu P2 và/hoặc vật liệu P3, các vật liệu pha hỗn hợp thu được được bộc lộ ở dạng công thức “trung bình khối” và công thức này đã được xác định từ các tỷ lệ phần trăm tương đối của các tiền chất, và về mặt phân loại, không từ phép đo trực tiếp hoặc phân tích thành phần bất kỳ của bản thân vật liệu pha hỗn hợp. Trước tiên từ phần mô tả về công thức trung bình khối và thứ hai từ phổ nhiễu xạ tia X được xác định, một số ví dụ cụ thể trong PCT/GB2015/051482 cho thấy rằng các vật liệu pha hỗn hợp thu được chứa hỗn hợp chứa hai hoặc nhiều kiểu pha. Tuy nhiên, PCT/GB2015/051482 không bộc lộ tỷ lệ thực tế đạt được đối với hai hoặc nhiều kiểu pha này, nhưng PCT/GB2015/051482 bộc lộ rõ ràng rằng tỷ lệ, bất kể cái gì, được xác định bởi phương pháp nào là hỗn hợp được ưu tiên nhất về mặt nhiệt động lực học của các thành phần đối với pha O3, pha P2 và P3 và tỷ lệ này sẽ dựa trên tỷ lệ phần trăm tương đối của các tiền chất. Như mô tả nêu trên, để thu được vật liệu kiểu pha O, các tiền chất phải chứa từ 0,85 đến 1 phần kim loại kiềm, và để thu được vật liệu kiểu pha P2, các tiền chất phải chứa 0,4 đến nhỏ hơn 1 phần kim loại kiềm.

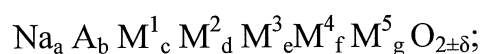
Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Trái ngược với nội dung được bộc lộ trong các tài liệu đã biết như được mô tả nêu trên, các tác giả sáng chế đã phát hiện thấy rằng việc thay đổi lượng của kim loại kiềm trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp không phải là phương pháp duy nhất để kiểm soát cấu trúc pha của vật liệu, tức là để kiểm soát xem vật liệu có cấu trúc pha O3 hoặc cấu trúc pha P2 hay không. Các tác giả sáng chế cũng ngạc nhiên phát hiện thấy rằng khi sản xuất vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri cụ thể bất kỳ (nằm trong phạm vi của công thức hóa học có thể có), từ hỗn hợp chứa các tiền chất được chọn để thu được các hệ số tỷ lệ của các nguyên tử kim loại có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri cụ thể, thì phụ thuộc vào quy trình chính xác được sử dụng, có thể sản xuất được vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri có cấu trúc pha O3 đơn, hoặc cấu trúc pha P2 đơn, hoặc hỗn hợp chứa cấu trúc pha

O3 và cấu trúc pha P2; hỗn hợp chứa cấu trúc pha O3 và cấu trúc pha P2 có thể giàu P2 hoặc giàu O3 hoặc chứa lượng bằng nhau của P2 và O3. Các tác giả sáng chế cũng ngạc nhiên phát hiện thấy rằng trong đó hỗn hợp các pha tồn tại đồng thời, tỷ lệ nhất định của pha O3 và pha P2 sẽ có ảnh hưởng đáng kể đến đặc tính điện hóa của vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri. Do đó, có thể chọn lọc các điều kiện phản ứng cụ thể (trái ngược với việc chọn lọc lượng của kim loại kiềm có mặt) để thu được tỷ lệ pha O3/pha P2 tương đối và có thể tạo ra vật liệu hoạt tính có tỷ lệ dung lượng riêng và năng lượng xả rất cao, và thời hạn sử dụng được gia tăng.

Do đó, sáng chế đề cập đến i) vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 thể hệ mới; ii) vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 thể hệ mới có đặc tính điện hóa cao hơn đặc tính điện hóa của vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri đã biết khác, đặc biệt thích hợp để sử dụng làm vật liệu hoạt hóa điện cực, đặc biệt là điện cực catốt (điện cực dương), thiết bị trữ năng lượng, như ắc quy, đặc biệt là ắc quy nạp lại được, pin ion natri, thiết bị điện hóa và thiết bị điện sắc; và iii) quy trình đơn giản và có tính kinh tế để kiểm soát, và tạo ra tỷ lệ pha O3/pha P2 đặc trưng trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri để thu được vật liệu có các đặc tính điện hóa đặc trưng.

Do đó, sáng chế đề cập đến vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 bao gồm hỗn hợp các pha, trong đó pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2; hơn nữa trong đó vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này có công thức sau:



trong đó:

A là kim loại kiềm được chọn từ ít nhất một lithi và kali;

M^1 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa trung bình bằng 2+;

M^2 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa trung bình bằng 4+;

M^3 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa trung bình bằng 2+;

M^4 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa trung bình bằng 4+; và

M^5 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa trung bình bằng 3+

trong đó:

$$a > 0;$$

$$a > b, \text{ tốt hơn nếu } b = 0;$$

$$0,75 \leq (a+b) \leq 1,0; \text{ tốt hơn nếu } 0,75 \leq (a+b) < 0,95; \text{ tốt hơn nữa nếu } 0,77 \leq (a+b) \leq 1,0, \text{ đặc biệt tốt hơn nếu } 0,79 \leq (a+b) < 0,93, \text{ và tốt nhất nếu } 0,80 \leq (a+b) < 0,94;$$

$$0 \leq c < 0,5, \text{ tốt hơn nếu } 0 < c \leq 0,48, \text{ tốt hơn nữa nếu } 0,25 \leq c \leq 0,46, \text{ và tốt nhất nếu}$$

$$0,28 \leq c \leq 0,46;$$

$$\text{ít nhất một } d \text{ và } f > 0;$$

$$e > 0;$$

$$0 \leq g < 0,5;$$

$$0 \leq \delta \leq 0,1; \text{ tốt hơn nếu } \delta = 0;$$

trong đó: a, b, c, d, e, f và g được chọn để duy trì cân bằng điện thế;

trong đó vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này chứa >0 đến <100% pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 and <100 đến >0% pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2, tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này;

và trong đó vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 theo sáng chế không bao gồm vật liệu có công thức $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ chứa hỗn hợp các pha trong đó pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2, trong đó hàm lượng của pha thứ nhất bằng 63% và hàm lượng của pha thứ hai bằng 37%, tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt trong vật liệu $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$,

và không bao gồm vật liệu có công thức $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$ chứa hỗn hợp các pha trong đó pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2, trong đó hàm lượng của pha thứ nhất bằng 97% và hàm lượng của pha thứ

hai bằng 3%, tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt trong vật liệu $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn thông qua phần mô tả dưới đây cùng các hình vẽ kèm theo.

Fig.1 là hình vẽ thể hiện phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu đã biết $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ (CE1);

Fig.2 là hình vẽ thể hiện đồ thị điện áp pin (tức là điện áp pin ion Na [V] so với dung lượng riêng catốt tích lũy [mAh/g]) đối với 4 chu kỳ nạp/xả thứ nhất của pin cacbon cứng // $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ (CE1);

Fig.3 là hình vẽ thể hiện chu kỳ dòng điện không đổi (CC/CV) của pin ion Na hoàn chỉnh chứa cacbon cứng và $\text{O}_3\text{-NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ (CE1), ở điện áp nằm trong khoảng từ 1,0 đến 4,3V, ở nhiệt độ 30°C, trong dung dịch điện phân chứa 0,5M NaPF_6 được hòa tan trong hỗn hợp chứa etylen carbonat (EC), propylen carbonat (PC) và dietyl carbonat (DEC), với giấy lọc sợi thủy tinh (Whatman® Grade GF/A) được sử dụng làm màng ngăn;

Fig.4 là hình vẽ thể hiện phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu đã biết $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ (CE2);

Fig.5 là hình vẽ thể hiện đồ thị điện áp pin (tức là điện áp pin ion Na [V] so với dung lượng riêng catốt tích lũy [mAh/g]) đối với 4 chu kỳ nạp/xả thứ nhất của pin cacbon cứng // $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ (CE2);

Fig.6 là hình vẽ thể hiện chu kỳ dòng điện không đổi (CC/CV) của pin ion Na hoàn chỉnh chứa cacbon cứng và $\text{O}_3\text{-NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ (CE2), ở điện áp nằm trong khoảng từ 1,0 đến 4,3V, ở nhiệt độ 30°C, trong dung dịch điện phân chứa 0,5M NaPF_6 được hòa tan trong hỗn hợp chứa etylen carbonat (EC), propylen carbonat (PC) và dietyl carbonat (DEC), với giấy lọc sợi thủy tinh (Whatman® Grade GF/A) được sử dụng làm màng ngăn;

Fig.7 là hình vẽ thể hiện phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu đã biết $\text{P2-Na}_{0,667}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,667}\text{O}_2$ (CE3);

Fig.8 là hình vẽ thể hiện đồ thị điện áp pin (tức là điện áp pin ion Na [V] so với dung lượng riêng catốt tích lũy [mAh/g]) đối với 4 chu kỳ nạp/xả thứ nhất của pin cacbon cứng // $\text{Na}_{0,667}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,667}\text{O}_2$ (CE3);

Fig.9 là hình vẽ thể hiện chu kỳ dòng điện không đổi (CC/CV) của pin ion Na hoàn chỉnh chứa cacbon cứng và P2- $\text{Na}_{0,667}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,667}\text{O}_2$ (CE3), ở điện áp nằm trong khoảng từ 1,0 đến 4,3V, ở nhiệt độ 30°C, trong dung dịch điện phân chứa 0,5M NaPF_6 được hòa tan trong hỗn hợp chứa etylen carbonat (EC), propylen carbonat (PC) và dietyl carbonat (DEC), với giấy lọc sợi thủy tinh (Whatman® Grade GF/A) được sử dụng làm màng ngăn;

Fig.10 là hình vẽ thể hiện phổ nhiễu xạ tia X của O3/P2- $\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ được sản xuất theo ví dụ 2;

Fig.11 là hình vẽ thể hiện đồ thị điện áp pin (tức là điện áp pin ion Na [V] so với dung lượng riêng catốt tích lũy [mAh/g]) đối với 4 chu kỳ nạp/xả thứ nhất của pin cacbon cứng // $\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}$ (ví dụ 2);

Fig.12 là hình vẽ thể hiện chu kỳ dòng điện không đổi (CC/CV) của pin ion Na hoàn chỉnh chứa cacbon cứng và O3/P2- $\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (ví dụ 2), ở điện áp nằm trong khoảng từ 1,0 đến 4,3V, ở nhiệt độ 30°C, trong dung dịch điện phân chứa 0,5M NaPF_6 được hòa tan trong hỗn hợp chứa etylen carbonat (EC), propylen carbonat (PC) và dietyl carbonat (DEC), với giấy lọc sợi thủy tinh (Whatman® Grade GF/A) được sử dụng làm màng ngăn;

Fig.13 là hình vẽ thể hiện phổ nhiễu xạ tia X của O3/P2- $\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ được sản xuất theo ví dụ 4;

Fig.14 là hình vẽ thể hiện đồ thị điện áp pin (tức là điện áp pin ion Na [V] so với dung lượng riêng catốt tích lũy [mAh/g]) đối với 4 chu kỳ nạp/xả thứ nhất của pin cacbon cứng // $\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (ví dụ 4);

Fig.15 là hình vẽ thể hiện chu kỳ dòng điện không đổi (CC/CV) của pin ion Na hoàn chỉnh chứa cacbon cứng và O3/P2- $\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (ví dụ 4), ở điện áp nằm trong khoảng từ 1,0 đến 4,3V, ở nhiệt độ 30°C, trong dung dịch điện phân chứa 0,5M NaPF_6 được hòa tan trong hỗn hợp chứa etylen carbonat (EC), propylen carbonat

(PC) và diethyl carbonat (DEC), với giấy lọc sợi thủy tinh (Whatman® Grade GF/A) được sử dụng làm màng ngăn;

Fig.16 là hình vẽ thể hiện phổ nhiễu xạ tia X của O3/P2- $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ được sản xuất theo ví dụ 8;

Fig.17 là hình vẽ thể hiện đồ thị điện áp pin (tức là điện áp pin ion Na [V] so với dung lượng riêng catốt tích lũy [mAh/g]) đối với 4 chu kỳ nạp/xả thứ nhất của pin cacbon cứng // $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ (ví dụ 8);

Fig.18 là hình vẽ thể hiện chu kỳ dòng điện không đổi (CC/CV) của pin ion Na hoàn chỉnh chứa cacbon cứng và O3/P2- $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ (ví dụ 8), ở điện áp nằm trong khoảng từ 1,0 đến 4,3V, ở nhiệt độ 30°C, trong dung dịch điện phân chứa 0,5M NaPF_6 được hòa tan trong hỗn hợp chứa etylen carbonat (EC), propylen carbonat (PC) và diethyl carbonat (DEC), với giấy lọc sợi thủy tinh (Whatman® Grade GF/A) được sử dụng làm màng ngăn;

Fig.19 là đồ thị thể hiện mối tương quan giữa nhiệt độ phản ứng và lượng của pha kiểu O3 so với lượng của pha kiểu P2 khi sản xuất $\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$;

Fig.20 là đồ thị thể hiện mối tương quan giữa nhiệt độ phản ứng và lượng của pha kiểu O3 so với lượng của pha kiểu P2 khi sản xuất $\text{Na}_{0,8}\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,48}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,12}\text{O}_2$; và

Fig.21 là đồ thị thể hiện mối tương quan giữa nhiệt độ phản ứng và lượng của pha kiểu O3 so với lượng của pha kiểu P2 khi sản xuất $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$.

Mô tả chi tiết sáng chế

Để tránh nghi ngờ, sáng chế đề cập đến vật liệu có công thức $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ chứa hàm lượng khác với 63% pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3, và hàm lượng khác với 37% pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2; và sáng chế cũng đề cập đến vật liệu có công thức $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$ chứa hàm lượng khác với 97% pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3, và hàm lượng khác với 3% pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2.

Tốt hơn nữa, vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 theo sáng chế chứa hàm lượng pha kiểu P2 nằm trong một hoặc nhiều khoảng được chọn từ >0% , >5%, >10%, >15%, >20%, >25%, >30%, >35%, >40%,

>45%, >50%, >55%, >60%, >65%, >70%, >75%, >80%, >85%, >90%, >95% và <100% (ngoại trừ 37% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 có công thức $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ và 3% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 có công thức $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$), tính theo tổng số mol kết hợp của pha kiểu O3 và pha kiểu P2 có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này. Ngoài ra, theo tổ hợp bất kỳ với một hoặc nhiều tỷ lệ phần trăm nêu trên đối với lượng của pha kiểu P2 có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này, lượng của pha kiểu P2 có mặt nằm trong một hoặc nhiều khoảng được chọn từ <100%, <95%, <90%, <85%, <80%, <75%, <70%, <65%, <60%, <55%, <50%, <45%, <40%, <35%, <30%, <25%, <20%, <15%, <10%, <5%, >0% (ngoại trừ 37% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 có công thức $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ và 3% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 có công thức $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$), tính theo tổng số mol kết hợp của pha kiểu O3 và pha kiểu P2 có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này. Lượng của pha kiểu O3 có mặt được suy ra rõ ràng từ lượng của pha kiểu P2 do lượng của pha kiểu O3 cộng với lượng của pha kiểu P2 được chuẩn hóa bằng 100% (như được bộc lộ dưới đây).

Tốt hơn nữa nếu, vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 theo sáng chế chứa 51% đến 99%, nhưng không chứa pha thứ nhất ở hàm lượng bằng 63% hoặc 97%; tốt hơn nếu 51% đến <63% và >63% đến <97%, và >97% đến 99%; tốt hơn nữa nếu 51% đến 62% và 64% đến 96% và 98% đến 99% pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 (khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 có công thức $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$) và 1% đến 49%, nhưng không 3% hoặc 37%; tốt hơn nếu 1% đến <3% và >3% đến <37% và >37% đến 49%; tốt hơn nữa nếu 1% đến 2% và 4% đến 36% và 38% đến 49% pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 có công thức $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$), tính theo tổng số mol kết hợp của pha kiểu O3 và pha kiểu P2 có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này.

Tốt hơn nếu M^1 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 2+;

M^2 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 4+;

M^3 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 2+;

M^4 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 4+; và

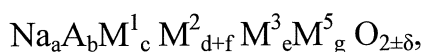
M^5 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 3+.

Trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 được ưu tiên theo sáng chế, M^1 chứa hoặc cấu thành từ một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 2+ được chọn từ niken, sắt, mangan, coban, đồng, magie, canxi và kẽm; M^2 chứa hoặc cấu thành từ một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 4+ được chọn từ mangan, titan và ziriconi; M^3 chứa hoặc cấu thành từ một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 2+ được chọn từ magie, canxi, đồng, kẽm và coban; M^4 chứa hoặc cấu thành từ một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 4+ được chọn từ mangan, titan và ziriconi; và M^5 chứa hoặc cấu thành từ một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 3+ được chọn từ nhôm, sắt, coban, molybden, crom, vanadi, scandi và ytri. Tốt hơn nếu M^1 chứa hoặc cấu thành từ niken có số oxy hóa bằng 2+.

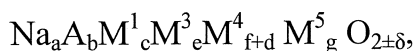
Các kim loại M^2 và M^4 có thể là các kim loại giống nhau hoặc khác nhau có số oxy hóa bằng 4+. Hơn nữa, M^2 và M^4 có thể thay thế cho nhau. Khi $M^2 = M^4$, vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 theo sáng chế có thể có công thức như sau:



hoặc



hoặc



và tất cả các dạng này của công thức nêu trên được coi là tương đương.

Khi $b=0$, vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này không chứa lithi hoặc kali bất kỳ, tức là vật liệu này chỉ chứa kim loại kiềm là natri.

Khi $a > b$, vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này chứa i) chỉ natri, hoặc ii) hỗn hợp chứa natri và một hoặc nhiều kim loại kiềm bổ sung được chọn từ lithi và kali, trong đó lượng của natri lớn hơn lượng của kim loại kiềm bổ sung, hoặc khi nhiều hơn một kim loại kiềm bổ sung có mặt, lượng của natri lớn hơn lượng kết hợp của nhiều hơn một kim loại kiềm bổ sung.

Tỷ lệ phần trăm của pha thứ nhất và pha thứ hai theo sáng chế được tính toán là tỷ lệ phần trăm của tổng số mol của pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 cộng với pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2, có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này. Phép tính toán này chỉ dựa trên lượng của vật liệu pha O3 so với lượng của vật liệu pha P2 có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 theo sáng chế. Tức là, giả định rằng O3 + P2 được chuẩn hóa bằng 100% và sự có mặt và lượng của tạp chất bất kỳ được bỏ qua cho các mục đích của phép tính toán này.

Theo sáng chế, tạp chất được định nghĩa là vật liệu bất kỳ không có cấu trúc pha kiểu O3 hoặc cấu trúc pha kiểu P2, ví dụ niken oxit (NiO) là tạp chất thông thường có thể xuất hiện khi sản xuất vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp, thường khi sử dụng quy trình phản ứng trạng thái rắn.

Thuật ngữ “pha kiểu O3” và “pha O3” được sử dụng thay thế cho nhau trong bản mô tả, tương tự thuật ngữ “pha kiểu P2” và “pha P2” cũng được sử dụng thay thế cho nhau trong bản mô tả. Hơn nữa, thuật ngữ “pha O3” hoặc “pha kiểu O3” sẽ bao gồm một hoặc nhiều pha O3 tương tự, như pha O3 thứ hai và pha O3 bị biến dạng, pha O3 bị biến dạng thường được gọi là pha O3', và thuật ngữ “pha P2” hoặc “pha kiểu P2” sẽ bao gồm một hoặc nhiều pha P2 tương tự, như pha P2 thứ hai và pha P2 bị biến dạng, pha O3 bị biến dạng thường được gọi là pha P2'. Hai hoặc nhiều pha kiểu O3 hoặc hai hoặc nhiều pha kiểu P2 có thể cùng tồn tại, và các pha này thường sẽ xuất hiện dưới dạng kết quả của vật liệu mong muốn cụ thể và quy trình được sử dụng để sản xuất vật liệu này.

Tốt nhất nếu, phân tích pha định lượng để xác định tỷ lệ mol của pha O3 và pha P2 trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này theo sáng chế, được thực hiện bằng cách xử lý các thông số cấu trúc từ dữ liệu nhiễu xạ tia X bằng phương pháp đã biết trong lĩnh vực này là “phương pháp phân tích tinh chỉnh Rietveld”. Hiện nay, phương pháp phân tích tinh chỉnh cấu trúc hiệu chỉnh

toàn bộ mẫu được chấp nhận rộng rãi là phương pháp đặc biệt có giá trị để phân tích cấu trúc của hầu như toàn bộ các loại vật liệu tinh thể, và phương pháp này đặc biệt hữu ích để xác định thành phần của vật liệu chứa hỗn hợp chứa các pha tinh thể. Phương pháp này là phương pháp phân mềm hoạt động bằng cách tinh chỉnh các số đo khác nhau, bao gồm các thông số mạng tinh thể, hình dạng và chiều rộng pic, và định hướng ưu tiên, để thu được mẫu nhiễu xạ được tính toán. Sau đó mẫu nhiễu xạ thu được này được chỉnh tinh cho đến khi mẫu này càng giống với vật liệu chưa biết được thử nghiệm càng tốt. Các đặc tính khác nhau liên quan đến vật liệu thử nghiệm có thể thu được bao gồm: thông tin định lượng chính xác, kích cỡ tinh thể, và yếu tố chiếm giữ vị trí. Phương pháp phân tích tinh chỉnh Rietveld có ưu điểm hơn các phương pháp định lượng thông thường ở chỗ không cần vật liệu chuẩn và có thể đạt được các kết quả chính xác nằm trong khoảng $\pm 1\%$.

Tốt hơn nữa, vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 theo sáng chế bao gồm M^1 bao gồm một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 2+, được chọn từ niken, sắt, mangan, coban, đồng, magie, canxi và kẽm. Đặc biệt tốt hơn nữa vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 theo sáng chế bao gồm M^1 bao gồm hoặc cấu thành từ một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 2+, được chọn từ niken, sắt, coban và canxi. Vật liệu nikenat được phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 được đặc biệt ưu tiên.

Tốt hơn nữa nữa, vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 theo sáng chế được chọn từ:

$\text{NaNi}_{0,400}\text{Mn}_{0,490}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,010}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99%, nhưng không ở hàm lượng bằng 97% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%, nhưng không ở hàm lượng bằng 3%);

$\text{Na}_{0,925}\text{Ni}_{0,4525}\text{Mn}_{0,5275}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,383}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99%, nhưng không ở hàm lượng bằng 63% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%, nhưng không ở hàm lượng bằng 37%);

$\text{Na}_{0,8}\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,48}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,12}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,28}\text{Mn}_{0,31}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,25}\text{Fe}_{0,11}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,225}\text{Mn}_{0,115}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,35}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,417}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,117}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,383}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,85}\text{Ni}_{0,325}\text{Mn}_{0,525}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,85}\text{Ni}_{0,325}\text{Mn}_{0,499}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,076}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,305}\text{Mn}_{0,51}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,055}\text{Co}_{0,055}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,305}\text{Mn}_{0,535}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,025}\text{Al}_{0,055}\text{Co}_{0,055}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{NaNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,49}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,28}\text{Mn}_{0,51}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,055}\text{Co}_{0,055}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,833}\text{Fe}_{0,200}\text{Mn}_{0,483}\text{Mg}_{0,0917}\text{Cu}_{0,225}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{NaLi}_{0,05}\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,525}\text{Mg}_{0,025}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,775}\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,475}\text{Ti}_{0,1}\text{Al}_{0,075}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%); và

$\text{Na}_{0,833}\text{Ca}_{0,05}\text{Ni}_{0,3417}\text{Mn}_{0,4417}\text{Mg}_{0,125}\text{Ti}_{0,0917}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%).

Như mô tả nêu trên, tỷ lệ phần trăm của mỗi pha thứ nhất và pha thứ hai được tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có cấu trúc

kiểu P2, có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này.

Tốt hơn nếu sáng chế đề cập đến vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 có cấu trúc mô tả nêu trên chứa hỗn hợp các pha trong đó pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2, trong đó hàm lượng của pha thứ nhất nằm trong khoảng từ 51% đến 99% (nhưng không bao gồm 63% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 có công thức $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$, hoặc 97% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 có công thức $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$) và hàm lượng của pha thứ hai nằm trong khoảng từ 1% đến 49% (nhưng không bao gồm 37% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 có công thức $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$, hoặc 3% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 có công thức $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$) tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này. Tốt hơn nữa nếu, sáng chế đề cập đến vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 giàu P2 có cấu trúc mô tả nêu trên chứa hỗn hợp các pha trong đó pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2, trong đó hàm lượng của pha thứ nhất nằm trong khoảng từ 1% đến 49% và hàm lượng của pha thứ hai nằm trong khoảng từ 51% đến 99%, tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này.

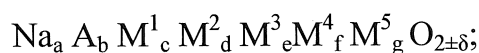
Trái ngược với các tài liệu đã biết bộc lộ vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri pha hỗn hợp có thành phần trung bình được tính toán từ tỷ lệ phần trăm của các vật liệu ban đầu, các tác giả sáng chế đã ngạc nhiên phát hiện thấy rằng khoảng tỷ lệ pha O3/pha P2 khác nhau có thể được tạo ra đối với mỗi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri, và điều này không phụ thuộc vào thành phần của vật liệu này (ví dụ lượng của kim loại kiềm và/hoặc niken có mặt). Các tác giả sáng chế cũng đã ngạc nhiên phát hiện thấy rằng khoảng tỷ lệ pha O3/pha P2 khác nhau có thể được tạo ra đối với vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri mong muốn

duy nhất bằng cách cải biến các điều kiện quy trình được sử dụng để sản xuất vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri mong muốn này, cụ thể bằng cách thay đổi nhiệt độ gia nhiệt và/hoặc khoảng thời gian gia nhiệt. Theo nguyên lý chung, các tác giả sáng chế đã phát hiện thấy rằng tỷ lệ phần trăm của pha có cấu trúc O3 trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri mong muốn cụ thể bất kỳ tăng, so với tỷ lệ phần trăm của pha có cấu trúc P2, khi nhiệt độ gia nhiệt của quy trình phản ứng (nhiệt độ phản ứng) được tăng lên từng bước từ 500°C. Các tác giả sáng chế cũng đã phát hiện thấy rằng việc tăng thời gian phản ứng cũng làm tăng tỷ lệ phần trăm của pha có cấu trúc O3 so với tỷ lệ phần trăm của pha có cấu trúc P2 trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri mong muốn cụ thể bất kỳ. Như được định nghĩa trong sáng chế, thời gian phản ứng là khoảng thời gian hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt ở nhiệt độ phản ứng mong muốn. Các ví dụ cụ thể kiểm chứng các hiện tượng này được mô tả dưới đây.

Mỗi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 theo sáng chế sẽ có công thức hóa học nằm trong phạm vi của công thức mô tả nêu trên, và mỗi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này có thể dễ dàng được tổng hợp bằng cách cho các tiền chất phản ứng với nhau ở các lượng cần thiết để thu được các hệ số tỷ lệ của các nguyên tử kim loại có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 cụ thể được tổng hợp (sau đây cũng được gọi là vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn). Vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn sẽ chứa hỗn hợp các pha trong đó pha thứ nhất sẽ có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai sẽ có cấu trúc kiểu P2, trong đó vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn chứa pha thứ nhất ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% (nhưng không chứa pha thứ nhất ở hàm lượng bằng 63% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ hoặc 97% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$) và pha thứ hai ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1% (nhưng không chứa pha thứ hai ở hàm lượng bằng 37% khi vật liệu oxit kim

loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ hoặc 3% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$), tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn.

Do đó, sáng chế cũng đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 như mô tả nêu trên, có công thức sau:



trong đó:

A là kim loại kiềm được chọn từ ít nhất một lithi và kali;

M^1 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa trung bình bằng 2+;

M^2 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa trung bình bằng 4+;

M^3 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa trung bình bằng 2+;

M^4 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa trung bình bằng 4+; và

M^5 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa trung bình bằng 3+

trong đó:

$a > 0$;

$a > b$, tốt hơn nếu $b = 0$;

$0,75 \leq (a+b) \leq 1,0$; tốt hơn nếu $0,75 \leq (a+b) < 0,95$; tốt hơn nữa nếu $0,77 \leq (a+b) \leq 1,0$, đặc biệt tốt hơn nếu $0,79 \leq (a+b) < 0,93$, và tốt nhất nếu $0,80 \leq (a+b) < 0,94$;

$0 \leq c < 0,5$, tốt hơn nếu $0 < c \leq 0,48$, tốt hơn nữa nếu $0,25 \leq c \leq 0,46$, và tốt nhất nếu $0,28 \leq c \leq 0,46$;

ít nhất một d và $f > 0$;

$e > 0$;

$0 \leq g < 0,5$;

$0 \leq \delta \leq 0,1$; tốt hơn nếu $\delta=0$;

trong đó: a, b, c, d, e, f và g được chọn để duy trì cân bằng điện thế;

trong đó vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này chứa hỗn hợp các pha trong đó pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2;

trong đó hàm lượng của pha thứ nhất nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và hàm lượng của pha thứ hai nằm trong khoảng từ 99% đến 1%, tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn, bao gồm các bước:

i) điều chế hỗn hợp chứa các tiền chất để thu được các nguyên tử kim loại theo hệ số tỷ lệ có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn; và

ii) gia nhiệt hỗn hợp thu được ở nhiệt độ ít nhất bằng 500°C để thu được vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn;

và trong đó quy trình này không bao gồm các bước:

i) điều chế hỗn hợp chứa các tiền chất để thu được các nguyên tử kim loại theo hệ số tỷ lệ có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 có công thức $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$; và

ii) gia nhiệt hỗn hợp thu được ở nhiệt độ 900°C trong 10 giờ để thu được vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 bao gồm hỗn hợp các pha trong đó pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2,

trong đó hàm lượng của pha thứ nhất bằng 63% và hàm lượng của pha thứ hai bằng 37%, tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này;

hoặc

i) điều chế hỗn hợp chứa các tiền chất để thu được các nguyên tử kim loại theo hệ số tỷ lệ có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 có công thức $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$; và

ii) gia nhiệt hỗn hợp thu được ở nhiệt độ 900°C trong 4 phút để thu được vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 bao gồm hỗn hợp các pha trong đó pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2, trong đó hàm lượng của pha thứ nhất bằng 97% và hàm lượng của pha thứ hai bằng 3%, tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này.

Như nêu trên, tốt hơn nếu, M^1 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 2+;

M^2 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 4+;

M^3 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 2+;

M^4 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 4+; và

M^5 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 3+.

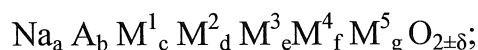
Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn như mô tả nêu trên bao gồm 5pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% (nhưng không chứa pha thứ nhất ở hàm lượng bằng 63%% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức $Na_{0,833}Ni_{0,317}Mn_{0,467}Mg_{0,100}Ti_{0,117}O_2$ hoặc 97% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức $Na_{0,95}Ni_{0,3167}Mn_{0,3167}Mg_{0,1583}Ti_{0,2083}O_2$); tốt hơn nếu 51% đến <63% và >63% đến < 97% and > 97% đến 99%; tốt hơn nữa nếu 51% đến 62% và 64% đến 96% và 98% đến 99%; và 1% đến 49% pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 (nhưng không chứa pha thứ hai ở hàm lượng bằng 37% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức $Na_{0,833}Ni_{0,317}Mn_{0,467}Mg_{0,100}Ti_{0,117}O_2$, hoặc 3% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức $Na_{0,95}Ni_{0,3167}Mn_{0,3167}Mg_{0,1583}Ti_{0,2083}O_2$); tốt hơn nếu 1% đến < 3% và >3% đến < 37% và >37% đến 49%; tốt hơn nữa nếu 1% đến 2% và 4% đến 36% và 38% đến 49%, tính theo tổng số mol kết hợp của pha kiểu O3 và pha kiểu P2 có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này;

bao gồm các bước:

i) điều chế hỗn hợp chứa các tiền chất để thu được các nguyên tử kim loại theo hệ số tỷ lệ có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn; và

ii) gia nhiệt hỗn hợp thu được đến nhiệt độ ít nhất bằng 500°C để thu được vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn.

Sáng chế cũng đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 như mô tả nêu trên và có công thức như sau:



trong đó:

A là kim loại kiềm được chọn từ ít nhất một lithi và kali;

M^1 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa trung bình bằng 2+;

M^2 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa trung bình bằng 4+;

M^3 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa trung bình bằng 2+;

M^4 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa trung bình bằng 4+; và

M^5 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa trung bình bằng 3+

trong đó:

$a > 0$;

$a > b$, tốt hơn nếu $b = 0$;

$0,75 \leq (a+b) \leq 1,0$; tốt hơn nếu $0,75 \leq (a+b) < 0,95$; tốt hơn nữa nếu $0,77 \leq (a+b) \leq 1,0$, đặc biệt tốt hơn nếu $0,79 \leq (a+b) < 0,93$, và tốt nhất nếu $0,80 \leq (a+b) < 0,94$;

$0 \leq c < 0,5$, tốt hơn nếu $0 < c \leq 0,48$, tốt hơn nữa nếu $0,25 \leq c \leq 0,46$, và tốt nhất nếu $0,28 \leq c \leq 0,46$;

ít nhất một d và $f > 0$;

$e > 0$;

$0 \leq g < 0,5$;

$0 \leq \delta \leq 0,1$; tốt hơn nếu $\delta = 0$;

trong đó: a, b, c, d, e, f và g được chọn để duy trì cân bằng điện thế;

và trong đó vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này chứa pha thứ nhất ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% có cấu trúc kiểu O3, và pha thứ hai ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1% có cấu trúc kiểu P2, tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn, bao gồm các bước:

i) điều chế hỗn hợp chứa các tiền chất để thu được các nguyên tử kim loại theo hệ số tỷ lệ có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn; và

ii) gia nhiệt hỗn hợp thu được ở nhiệt độ ít nhất bằng 500°C trong khoảng thời gian nằm trong khoảng lớn hơn 4 phút đến nhỏ hơn 10 giờ, để thu được vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn.

Quy trình nêu trên theo sáng chế tạo ra vật liệu mong muốn, như định nghĩa nêu trên, trong đó M^1 chứa hoặc cấu thành từ một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 2+ được chọn từ niken, sắt, mangan, coban, đồng, magie, canxi và kẽm; M^2 chứa hoặc cấu thành từ một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 4+ được chọn từ mangan, titan và ziriconi; M^3 chứa hoặc cấu thành từ một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 2+ được chọn từ magie, canxi, đồng, kẽm và coban; M^4 chứa hoặc cấu thành từ một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 4+ được chọn từ mangan, titan và ziriconi; và M^5 chứa hoặc cấu thành từ một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 3+ được chọn từ nhôm, sắt, coban, molybden, crom, vanadi, scandi và ytri. Tốt hơn nếu, trong quy trình theo sáng chế, vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn này bao gồm M^1 bao gồm một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 2+, được chọn từ niken, sắt, mangan, coban, đồng, magie, canxi và kẽm. Đặc biệt tốt hơn nếu vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn này bao gồm M^1 bao gồm hoặc cấu thành từ một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa bằng 2+, được chọn từ niken, sắt, coban và canxi. Vật liệu nikenat được phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn được đặc biệt ưu tiên.

Tốt nhất nếu, quy trình theo sáng chế tạo ra vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 có cấu trúc mô tả nêu trên chứa pha thứ nhất

có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 51% đến 99% (nhưng không chứa pha thứ nhất ở hàm lượng bằng 63% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ hoặc 97% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$), và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 49% (nhưng không chứa pha thứ hai ở hàm lượng bằng 37% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ hoặc 3% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$), tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này.

Tốt hơn nếu quy trình theo sáng chế tạo ra vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 có cấu trúc mô tả nêu trên chứa hỗn hợp các pha trong đó pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2, trong đó hàm lượng của pha thứ nhất nằm trong khoảng từ 51% đến 99% (nhưng không chứa pha thứ nhất ở hàm lượng bằng 63% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ hoặc 97% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$) và hàm lượng của pha thứ hai nằm trong khoảng từ 1% đến 49% (nhưng không chứa pha thứ hai ở hàm lượng bằng 37% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ hoặc 3% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$), tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này.

Tốt hơn nữa nếu, quy trình theo sáng chế tạo ra vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 giàu P2 có cấu trúc mô tả nêu trên

chứa hỗn hợp các pha trong đó pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2, trong đó hàm lượng của pha thứ nhất nằm trong khoảng từ 1% đến 49% và hàm lượng của pha thứ hai nằm trong khoảng từ 51% đến 99%, tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này.

Tốt hơn nữa nếu, quy trình theo sáng chế tạo ra vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 như mô tả nêu trên bao gồm lượng của pha kiểu P2 nằm trong một hoặc nhiều khoảng được chọn từ >0% , >5%, >10%, >15%, >20%, >25%, >30%, >35%, >40%, >45%, >50%, >55%, >60%, >65%, >70%, >75%, >80%, >85%, >90%, >95% và <100% (ngoại trừ 37% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ hoặc 3% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$), tính theo tổng số mol kết hợp của pha kiểu O3 và pha kiểu P2 có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này. Ngoài ra, và và theo tổ hợp bất kỳ với các tỷ lệ phần trăm nêu trên đối với lượng của pha kiểu P2 có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này, lượng của pha kiểu P2 có mặt nằm trong một hoặc nhiều khoảng được chọn từ <100%, <95%, <90%, <85%, <80%, <75%, <70%, <65%, <60%, <55%, <50%, <45%, <40%, <35%, <30%, <25%, <20%, <15%, <10%, <5%, >0% (ngoại trừ 37% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ hoặc 3% khi vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$), tính theo tổng số mol kết hợp của pha kiểu O3 và pha kiểu P2 có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này. Lượng của pha kiểu O3 có mặt được suy ra rõ ràng từ lượng của pha kiểu P2 do lượng của pha kiểu O3 cộng với lượng của pha kiểu P2 được chuẩn hóa bằng 100% (như được mô tả nêu trên).

Phản ứng giữa các tiền chất thường xuất hiện trong bước gia nhiệt ii) của quy trình theo sáng chế, và và phản ứng này thường bao gồm bước gia nhiệt hỗn hợp chứa các tiền

chất ở nhiệt độ, tức là nhiệt độ duy nhất, hoặc trong khoảng nhiệt độ, ít nhất bằng 500°C, tốt hơn nếu ít nhất bằng 600°C, tốt hơn nữa nếu ít nhất bằng 700°C, vẫn tốt hơn nữa nếu ít nhất bằng 800°C, đặc biệt tốt hơn nếu ít nhất bằng 850°C, và tốt nhất nếu ít nhất bằng 825°C. Tốt hơn nếu nhiệt độ tối đa bằng 1200°C và tốt hơn nữa nếu 1150°C. Như nêu trên, bước gia nhiệt không bao gồm bước gia nhiệt ở nhiệt độ 900°C trong 10 giờ khi hỗn hợp chứa các tiền chất được chọn để sản xuất vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 có công thức $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ chứa hỗn hợp các pha trong đó pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2, và trong đó pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt ở tỷ lệ bằng 63:37; và không bao gồm bước gia nhiệt ở nhiệt độ 900°C trong 4 phút khi hỗn hợp chứa các tiền chất được chọn để sản xuất vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 có công thức $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$ chứa hỗn hợp các pha trong đó pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2, và trong đó pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt ở tỷ lệ bằng 97:3.

Tốt hơn nếu, bước gia nhiệt ii) bao gồm bước gia nhiệt hỗn hợp chứa các tiền chất đến nhiệt độ phản ứng mong muốn, trong thời gian phản ứng (như mô tả nêu trên) là từ 30 giây đến 64 giờ, tốt hơn nếu 30 giây đến 44 giờ, tốt hơn nữa nếu 30 giây đến 20 giờ, đặc biệt tốt hơn nếu 1 phút đến 12 giờ, tốt nhất nếu từ lớn hơn 4 phút đến nhỏ hơn 10 giờ, và tốt nhất nếu từ 8 đến 12 giờ. Quy trình sản xuất trên quy mô công nghiệp dự kiến sẽ yêu cầu thời gian phản ứng nhỏ hơn 8 giờ, ví dụ nhỏ hơn 1 giờ.

Toàn bộ các vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 nêu trên theo sáng chế, có thể được sản xuất theo quy trình theo sáng chế, như mô tả nêu trên.

Các tiền chất được sử dụng trong i) của quy trình theo sáng chế theo sáng chế có thể được chọn từ hợp chất thích hợp bất kỳ chứa một hoặc nhiều nguyên tố kim loại có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn. Tốt hơn nếu hỗn hợp chứa các tiền chất chứa một hoặc nhiều hợp chất được chọn từ Na_2CO_3 , NiCO_3 , $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, MnO_2 , MnO , MnCO_3 , Mn_2O_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, TiO_2 , Fe_2O_3 , CoCO_3 , Co_3O_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, CuO , CaCO_3 , ZnO , Cr_2O_3 , MoO_3 , MoO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 , $\text{Zr}(\text{OH})_4$, $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Tốt nhất nếu quy trình theo sáng chế được thực hiện dưới dạng phản ứng “trạng thái rắn”, tức là phản ứng trong đó toàn bộ các các tiền chất (các chất phản ứng) là ở trạng thái rắn và hầu như không chứa môi trường phản ứng bất kỳ, như dung môi, tuy nhiên, trong một số trường hợp phản ứng trên cơ sở dung dịch cũng có thể được sử dụng trong đó hỗn hợp chứa các tiền chất được điều chế bằng cách trộn, tạo hỗn dịch hoặc hòa tan một hoặc nhiều tiền chất trong dung môi, như nước.

Hỗn hợp chứa các tiền chất tốt hơn nếu chứa ít nhất hai tiền chất mà giữa chúng chứa lượng kết hợp tổng số của mỗi nguyên tử kim loại tương đương với các hệ số tỷ lượng có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức như mô tả nêu trên.

Các tiền chất có thể được trộn (tốt hơn nếu được trộn đều) sử dụng phương pháp bất kỳ đã biết. Tốt hơn nữa nếu một hoặc nhiều tiền chất ở dạng hạt, và bước trộn này có thể được thực hiện bằng các phương pháp khác nhau, ví dụ bằng cách nghiền mịn riêng một hoặc nhiều tiền chất sử dụng, ví dụ chày và cối hoặc máy nghiền bi, sau đó tùy ý trộn hai hoặc nhiều tiền chất với nhau, sử dụng, ví dụ máy xay hoặc máy nghiền trộn. Theo cách khác, hai hoặc nhiều tiền chất có thể được trộn trong khi chúng được nghiền mịn. Tốt hơn nếu bước nghiền và/hoặc bước trộn được thực hiện trong thời gian đủ để thu được bột được nghiền mịn và/hoặc được trộn đồng nhất. Để hỗ trợ bước nghiền và/hoặc bước trộn, tốt hơn nếu chất phân tán được sử dụng (tốt hơn nếu chất phân tán dễ dàng được loại bỏ, như chất phân tán có nhiệt độ sôi thấp, ví dụ axeton) để hỗ trợ bước nghiền và/hoặc bước trộn quy trình, mặc dù tốt hơn nếu chất phân tán này ít nhất sẽ được loại bỏ gần như hoàn toàn trước khi thực hiện bước gia nhiệt. Các phương pháp đã biết khác, như phương pháp nghiền bi năng lượng cao và phương pháp hoạt hóa bằng vi sóng cũng có thể được sử dụng để hỗ trợ sản xuất các tiền chất, ví dụ để tăng khả năng phản ứng của chúng.

Thông thường, phản ứng nêu trên được thực hiện trong điều kiện áp suất khí quyển, tức là trong không khí hoặc trong môi trường không khí không oxy hóa, ví dụ một hoặc hỗn hợp chứa nitơ, argon hoặc một khí trơ khác, tuy nhiên phản ứng nêu trên cũng có thể được thực hiện trong điều kiện áp suất không khí hoặc áp suất khí lớn hơn áp suất khí quyển, hoặc trong điều kiện chân không.

Quy trình nêu trên theo sáng chế là quy trình sản xuất vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 được chọn từ:

$\text{NaNi}_{0,400}\text{Mn}_{0,490}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,010}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99%, nhưng không ở hàm lượng bằng 97% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%, nhưng không ở hàm lượng bằng 3%);

$\text{Na}_{0,925}\text{Ni}_{0,4525}\text{Mn}_{0,5275}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,383}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99%, nhưng không ở hàm lượng bằng 63% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%, nhưng không ở hàm lượng bằng 37%);

$\text{Na}_{0,8}\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,48}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,12}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,28}\text{Mn}_{0,31}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,25}\text{Fe}_{0,11}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,225}\text{Mn}_{0,115}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,35}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,417}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,117}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,383}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,85}\text{Ni}_{0,325}\text{Mn}_{0,525}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,85}\text{Ni}_{0,325}\text{Mn}_{0,499}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,076}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,305}\text{Mn}_{0,51}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,055}\text{Co}_{0,055}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,305}\text{Mn}_{0,535}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,025}\text{Al}_{0,055}\text{Co}_{0,055}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{NaNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,49}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,28}\text{Mn}_{0,51}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,055}\text{Co}_{0,055}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,833}\text{Fe}_{0,200}\text{Mn}_{0,483}\text{Mg}_{0,0917}\text{Cu}_{0,225}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{NaLi}_{0,05}\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,525}\text{Mg}_{0,025}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,775}\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,475}\text{Ti}_{0,1}\text{Al}_{0,075}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%); và

$\text{Na}_{0,833}\text{Ca}_{0,05}\text{Ni}_{0,3417}\text{Mn}_{0,4417}\text{Mg}_{0,125}\text{Ti}_{0,0917}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%).

trong đó tỷ lệ phần trăm của mỗi pha thứ nhất và pha thứ hai được tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này.

Sáng chế cũng mô tả việc sử dụng vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 theo sáng chế làm vật liệu hoạt hóa điện cực, tốt hơn nếu làm vật liệu hoạt hóa điện cực catốt.

Sáng chế cũng đề cập đến điện cực, tốt hơn nếu điện cực catốt, bao gồm một hoặc nhiều vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 theo sáng chế.

Điện cực được ưu tiên nhất theo sáng chế bao gồm một hoặc nhiều vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 được chọn từ:

$\text{NaNi}_{0,400}\text{Mn}_{0,490}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,010}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99%, nhưng không ở hàm lượng bằng 97% và

pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%, nhưng không ở hàm lượng bằng 3%);

$\text{Na}_{0,925}\text{Ni}_{0,4525}\text{Mn}_{0,5275}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,383}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99%, nhưng không ở hàm lượng bằng 63% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%, nhưng không ở hàm lượng bằng 37%);

$\text{Na}_{0,8}\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,48}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,12}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,28}\text{Mn}_{0,31}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,25}\text{Fe}_{0,11}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,225}\text{Mn}_{0,115}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,35}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,417}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,117}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,383}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,85}\text{Ni}_{0,325}\text{Mn}_{0,525}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,85}\text{Ni}_{0,325}\text{Mn}_{0,499}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,076}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,305}\text{Mn}_{0,51}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,055}\text{Co}_{0,055}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,305}\text{Mn}_{0,535}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,025}\text{Al}_{0,055}\text{Co}_{0,055}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{NaNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,49}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,28}\text{Mn}_{0,51}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,055}\text{Co}_{0,055}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,833}\text{Fe}_{0,200}\text{Mn}_{0,483}\text{Mg}_{0,0917}\text{Cu}_{0,225}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{NaLi}_{0,05}\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,525}\text{Mg}_{0,025}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,775}\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,475}\text{Ti}_{0,1}\text{Al}_{0,075}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%); và

$\text{Na}_{0,833}\text{Ca}_{0,05}\text{Ni}_{0,3417}\text{Mn}_{0,4417}\text{Mg}_{0,125}\text{Ti}_{0,0917}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%).

trong đó tỷ lệ phần trăm của mỗi pha thứ nhất và pha thứ hai được tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này.

Điện cực theo sáng chế thích hợp để sử dụng trong nhiều ứng dụng khác nhau bao gồm pin ion natri có thể được sử dụng rộng rãi trong thiết bị trữ năng lượng, như ắc quy, ắc quy nạp lại được, thiết bị điện hóa và thiết bị điện sắc. Tốt hơn nếu điện cực theo sáng chế có thể được sử dụng kết hợp với điện cực hỗ trợ và một hoặc nhiều vật liệu điện cực. Vật liệu điện cực có thể là vật liệu thích hợp bất kỳ bao gồm vật liệu thông thường, vật liệu đã biết hoặc vật liệu chưa biết.

Cuối cùng, sáng chế đề cập đến thiết bị trữ năng lượng, như ắc quy, ắc quy nạp lại được, thiết bị điện hóa và thiết bị điện sắc bao gồm vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 (tốt hơn nếu vật liệu nikenat) như mô tả nêu trên.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Quy trình sản xuất vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 theo sáng chế, bao gồm các bước sau:

1) trộn các tiền chất với nhau để thu được các nguyên tử kim loại theo hệ số tỷ lệ có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn có công thức mô tả nêu trên, và ép hỗn hợp tiền chất thu được thành viên;

2) gia nhiệt hỗn hợp tiền chất dạng viên thu được trong lò trong điều kiện khí thích hợp chứa ví dụ không khí môi trường, nitơ hoặc khí trơ (ví dụ argon) (các khí có thể chảy nhưng không nhất thiết phải chảy, và có thể tinh khiết hoặc ở dạng hỗn hợp), trong thời

gian nâng nhiệt từ 0 đến 20 giờ, cho đến khi hỗn hợp tiền chất dạng viên này đạt được nhiệt độ mong muốn (nhiệt độ này sẽ ít nhất bằng 500°C). Tốc độ nâng nhiệt được sử dụng sẽ là tốc độ gia nhiệt (°C/phút) cần thiết để đảm bảo rằng các chất phản ứng được gia nhiệt đồng nhất đến nhiệt độ phản ứng mong muốn trong thời gian thích hợp. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ biết được rằng điều này sẽ phụ thuộc vào hiệu suất của thiết bị gia nhiệt được sử dụng, lò cấp liệu liên tục/lò nung có được sử dụng hay không, thiết bị và/hoặc các chất phản ứng có được gia nhiệt sơ bộ hay không và kích cỡ mẻ. Thông thường, nâng nhiệt rates nằm trong khoảng từ 2°C đến 20°C/phút. Bước gia nhiệt được thực hiện liên tục trong thời gian phản ứng từ 30 giây lên đến 64 giờ cho đến khi thu được vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 mong muốn; và

3) làm nguội, tùy ý nghiền vật liệu mong muốn thành bột.

Các tiền chất và các điều kiện gia nhiệt được sử dụng để sản xuất vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 theo sáng chế được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1

Ví dụ (mẫu)	Vật liệu	Tiền chất	Điều kiện lò (nhiệt độ phản ứng (°C), khí, thời gian phản ứng)	Hàm lượng O3/P2
CE1 (X2895)	O3-Na _{0,5} Ni _{0,5} Mn _{0,5} O ₂ (ví dụ so sánh)	0,5 Na ₂ CO ₃ , 0,5 NiCO ₃ , 0,5MnO ₂	900°C, không khí, 8 giờ	100% O3
CE2 (X2896)	O3-Na _{0,5} Ni _{0,5} Ti _{0,5} O ₂ (ví dụ so sánh)	0,5 Na ₂ CO ₃ , 0,5 NiCO ₃ , 0,5 TiO ₂	900°C, không khí, 8 giờ	100% O3
CE3 (X2748)	Na _{0,667} Ni _{0,333} Mn _{0,667} O ₂ (ví dụ so sánh)	0,333 Na ₂ CO ₃ , 0,333 NiCO ₃ , 0,667 MnO ₂	900°C, không khí, 8 giờ	100% P2
Ví dụ 1 (X2883) [Na] = 0,80	Na _{0,8} Ni _{0,35} Mn _{0,48} Mg _{0,05} Ti _{0,12} O ₂ 1100 °C	0,4 Na ₂ CO ₃ , 0,35 NiCO ₃ , 0,48 MnO ₂ , 0,05 Mg(OH) ₂ , 0,12 TiO ₂	1100°C, không khí, 8 giờ	96% O3 4% P2
Ví dụ 2 (X2505) [Na] = 0,867	Na _{0,867} Ni _{0,333} Mn _{0,467} Mg _{0,1} Ti _{0,1} O ₂	0,433 Na ₂ CO ₃ 0,333 NiCO ₃ 0,467 MnO ₂ 0,1 Mg(OH) ₂ 0,1 TiO ₂	850°C, không khí, 8 giờ	78% O3 22% P2

Ví dụ 3 (X2504) [Na]= 0,867	$\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$	0,433 Na_2CO_3 0,333 NiCO_3 0,467 MnO_2 0,1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0,1 TiO_2	800°C, không khí, 8 giờ	51% O3 49% P2
Ví dụ 4 (X2506) [Na]= 0,867	$\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$	0,433 Na_2CO_3 0,333 NiCO_3 0,467 MnO_2 0,1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0,1 TiO_2	900°C, không khí, 8 giờ	90% O3 10% P2
Ví dụ 5 (X2835) [Na] = 0,925	$\text{Na}_{0,925}\text{Ni}_{0,453}\text{Mn}_{0,528}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_2$	0,4625 Na_2CO_3 0,4525 NiCO_3 0,5275 MnO_2 0,01 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0,01 TiO_2	800°C, không khí, 64 giờ	73% O3 27% P2
Ví dụ 6 (X2836) [Na] = 0,925	$\text{Na}_{0,925}\text{Ni}_{0,453}\text{Mn}_{0,528}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_2$	0,4625 Na_2CO_3 0,4525 NiCO_3 0,5275 MnO_2 0,01 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0,01 TiO_2	900°C, không khí, 8 giờ	95% O3 5% P2
Ví dụ 7 (X2666) [Na] = 0,833	$\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$	0,4167 Na_2CO_3 0,3167 NiCO_3 0,4667 MnO_2 0,1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0,1167 TiO_2	900°C, không khí, 1 minute	56% O3 44% P2
Ví dụ 8 (X2663) [Na] = 0,833	$\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$	0,4167 Na_2CO_3 0,3167 NiCO_3 0,4667 MnO_2 0,1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0,1167 TiO_2	900°C, không khí, 30 phút	68% O3 32% P2
Ví dụ 9 (X2799) [Na] = 0,833	$\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$	0,4167 Na_2CO_3 0,3167 NiCO_3 0,4667 MnO_2 0,1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0,1167 TiO_2	900°C, không khí, 8 giờ	71% O3 29% P2
Ví dụ 10 (X2662) [Na] = 0,833	$\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$	0,4167 Na_2CO_3 0,3167 NiCO_3 0,4667 MnO_2 0,1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0,1167 TiO_2	900°C, không khí, 12 giờ	75% O3 25% P2
Ví dụ 11 (X2512)	$\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,417}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,117}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$	0,417 Na_2CO_3 0,317 NiCO_3 0,467 MnO_2 0,05 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0,067 TiO_2 0,1 CoCO_3	900°C, không khí, 8 giờ	87% O3 13% P2
Ví dụ 12 (X2519)	$\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,417}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,117}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$	0,417 Na_2CO_3 0,317 NiCO_3 0,467 MnO_2 0,05 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0,067 TiO_2	850°C, không khí, 8 giờ	67% O3 33% P2

		0,1 CoCO ₃		
Ví dụ 13 (X2520)	$\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,417}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,117}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$	0,417 Na ₂ CO ₃ 0,317 NiCO ₃ 0,467 MnO ₂ 0,05 Mg(OH) ₂ 0,067 TiO ₂ 0,1 CoCO ₃	800°C, không khí, 8 giờ	66% O3 34% P2
Ví dụ 14 (X2878)	$\text{Na}_{0,8}\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,48}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,12}\text{O}_2$	0,4 Na ₂ CO ₃ 0,35 NiCO ₃ 0,48 MnO ₂ 0,05 Mg(OH) ₂ 0,12 TiO ₂	1000°C, không khí, 8 giờ	67% O3 33% P2
Ví dụ 15 (X2888)	$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,28}\text{Mn}_{0,31}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,25}\text{Fe}_{0,11}\text{O}_2$	0,385 Na ₂ CO ₃ 0,28 NiCO ₃ 0,31 MnO ₂ 0,05 Mg(OH) ₂ 0,25 TiO ₂ 0,055 Fe ₂ O ₃	900°C, không khí, 1 giờ	76% O3, 24% P2
Ví dụ 16 (X2893)	$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,28}\text{Mn}_{0,31}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,25}\text{Fe}_{0,11}\text{O}_2$	0,385 Na ₂ CO ₃ 0,28 NiCO ₃ 0,31 MnO ₂ 0,05 Mg(OH) ₂ 0,25 TiO ₂ 0,055 Fe ₂ O ₃	900°C, không khí, 8 giờ	72% O3, 28% P2
Ví dụ 17 (X2890)	$\text{Na}_{0,85}\text{Ni}_{0,325}\text{Mn}_{0,499}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,076}\text{O}_2$	0,425 Na ₂ CO ₃ 0,325 NiCO ₃ 0,499 MnO ₂ 0,1 Mg(OH) ₂ 0,076 TiO ₂	800°C, không khí, 8 giờ	65% O3, 35% P2
Ví dụ 18 (X2891)	$\text{Na}_{0,85}\text{Ni}_{0,325}\text{Mn}_{0,525}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$	0,425 Na ₂ CO ₃ 0,325 NiCO ₃ 0,525 MnO ₂ 0,1 Mg(OH) ₂ 0,05 TiO ₂	800°C, không khí, 8 giờ	77% O3, 23% P2
Ví dụ 19 (X2717)	$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,305}\text{Mn}_{0,51}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,055}\text{Co}_{0,055}\text{O}_2$	0,385 Na ₂ CO ₃ 0,305 NiCO ₃ 0,51 MnO ₂ 0,025 Mg(OH) ₂ 0,05 TiO ₂ 0,055 Al(OH) ₃ 0,055 CoCO ₃	850°C, không khí, 8 giờ	11% O3, 89% P2
Ví dụ 20 (X2718)	$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,305}\text{Mn}_{0,51}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,055}\text{Co}_{0,055}\text{O}_2$	0,385 Na ₂ CO ₃ 0,305 NiCO ₃ 0,51 MnO ₂ 0,025 Mg(OH) ₂ 0,05 TiO ₂ 0,055 Al(OH) ₃ 0,055 CoCO ₃	850°C, không khí, 8 giờ	5% O3, 95% P2
Ví dụ 21 (X2892)	$\text{NaNi}_{0,400}\text{Mn}_{0,490}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_2$	0,5 Na ₂ CO ₃ 0,4 NiCO ₃ 0,49 MnO ₂ 0,1 Mg(OH) ₂ 0,01 TiO ₂	800°C, không khí, 8 giờ	44% O3, 56% P2

Ví dụ 22 X2712	$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,28}\text{Mn}_{0,51}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,055}\text{Co}_{0,055}\text{O}_2$	0,385 Na_2CO_3 0,28 NiCO_3 0,51 MnO_2 0,05 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0,05 TiO_2 0,055 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 0,055 CoCO_3	850°C, không khí, 8 giờ	13% O3, 87% P2
Ví dụ 23 X2670	$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,28}\text{Mn}_{0,51}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,055}\text{Co}_{0,055}\text{O}_2$	0,385 Na_2CO_3 0,28 NiCO_3 0,51 MnO_2 0,05 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0,05 TiO_2 0,055 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 0,055 CoCO_3	900°C, không khí, 8 giờ	14% O3, 86% P2
Ví dụ 24 X2900	$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,28}\text{Mn}_{0,51}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,055}\text{Co}_{0,055}\text{O}_2$	0,385 Na_2CO_3 0,28 NiCO_3 0,51 MnO_2 0,05 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0,05 TiO_2 0,055 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 0,055 CoCO_3	950°C, không khí, 8 giờ	17% O3, 83% P2
Ví dụ 25 X2901	$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,28}\text{Mn}_{0,51}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,055}\text{Co}_{0,055}\text{O}_2$	0,385 Na_2CO_3 0,28 NiCO_3 0,51 MnO_2 0,05 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0,05 TiO_2 0,055 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 0,055 CoCO_3	1000°C, không khí, 8 giờ	21% O3, 79% P2
Ví dụ 26 (X2994) [Na]=0,83 3	$\text{Na}_{0,833}\text{Fe}_{0,200}\text{Mn}_{0,483}\text{Mg}_{0,0917}\text{Cu}_{0,225}\text{O}_2$	0,4167 Na_2CO_3 , 0,1000 Fe_2O_3 , 0,4333 MnO_2 , 0,0917 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 0,2250 CuO	700°C, không khí, 20 giờ	85% O3 15% P2
Ví dụ 27 (X2987) [Na]=1	$\text{NaLi}_{0,05}\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,525}\text{Mg}_{0,025}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_2$	0,5 Na_2CO_3 , 0,025 Li_2CO_3 , 0,3 NiCO_3 , 0,525 MnO_2 , 0,025 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 0,1 CuO	800°C, không khí, 8 giờ	54% O3 46% P2
Ví dụ 28 (X2645) [Na]=0,77 5	$\text{Na}_{0,775}\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,475}\text{Ti}_{0,1}\text{Al}_{0,075}\text{O}_2$	0,3875 Na_2CO_3 , 0,35 NiCO_3 , 0,475 MnO_2 , 0,1 TiO_2 , 0,075 $\text{Al}(\text{OH})_3$	900°C, không khí, 8 giờ	24% O3 76% P2
Ví dụ 29 (X2809) [Na]=0,83 3	$\text{Na}_{0,833}\text{Ca}_{0,05}\text{Ni}_{0,3417}\text{Mn}_{0,4417}\text{Mg}_{0,125}\text{Ti}_{0,0917}\text{O}_2$	0,4167 Na_2CO_3 , 0,05 CaCO_3 , 0,34167 NiCO_3 , 0,44167 MnO_2 , 0,125 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 0,09167 TiO_2	900°C, không khí, 8 giờ	84% O3 16% P2

Phân tích vật liệu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X

Phân tích vật liệu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị nhiễu xạ bột Siemens® D5000 để kiểm chứng rằng các vật liệu mong muốn

đã được sản xuất, thiết lập độ tinh khiết pha của vật liệu và xác định các loại tạp chất có mặt. Từ thông tin này có thể xác định được các thông số mạng tinh thể của các pin đơn vị và các tỷ lệ pha tương đối.

Các điều kiện nhiễu xạ tia X được sử dụng để phân tích các vật liệu là như sau:

Kích cỡ khe: 1mm, 1mm, 0,1mm

Khoảng: $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$

Bước sóng tia X = 1,5418 Å (Angstroms) (Cu K α)

Tốc độ: 1,0 giây/bước

Mức độ gia tăng: 0,025°

Kết quả điện hóa

Các vật liệu mong muốn được thử nghiệm bằng cách sử dụng pin thử nghiệm ion Na sử dụng anốt cacbon cứng. Các pin có thể được sản xuất bằng cách sử dụng các quy trình sau:

Pin thử nghiệm điện hóa ion Na chứa vật liệu hoạt hóa được thiết kế như sau:

Quy trình sản xuất pin ion Na cacbon cứng

Điện cực dương được sản xuất bằng cách đúc trong dung môi hỗn dịch đặc chứa vật liệu hoạt hóa, cacbon dẫn điện, chất kết dính và dung môi. Cacbon dẫn điện được sử dụng là Super C65C65 (Timcal®). PVdF được sử dụng làm chất kết dính, và N-metyl-2-pyrrolidon (NMP) được sử dụng làm dung môi. Sau đó hỗn dịch đặc này được đúc lên lá nhôm và gia nhiệt cho đến khi hầu hết dung môi bay hơi và màng điện cực được tạo ra. Sau đó điện cực này được sấy khô trong điều kiện chân không động ở khoảng 120°C. Màng điện cực này chứa các thành phần sau, tính theo tỷ lệ phần trăm khối lượng: 89% vật liệu hoạt hóa (vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp), 6% cacbon Super C65, và 5% chất kết dính PVdF.

Điện cực âm được sản xuất bằng cách đúc trong dung môi hỗn dịch đặc chứa vật liệu hoạt hóa cacbon cứng (Carbotron® P/J, do Kureha cung cấp), cacbon dẫn điện, chất kết dính và dung môi. Cacbon dẫn điện được sử dụng là Super C65 (Timcal®). PVdF được sử dụng làm chất kết dính, và N-metyl-2-pyrrolidon (NMP) được sử dụng làm dung

môi. Sau đó hỗn dịch đặc này được đúc lên lá nhôm và gia nhiệt cho đến khi hầu hết dung môi bay hơi và màng điện cực được tạo ra. Sau đó điện cực này được sấy khô trong điều kiện chân không động ở khoảng 120°C. Màng điện cực này chứa các thành phần sau, tính theo tỷ lệ phần trăm khối lượng: 88% vật liệu hoạt hóa, 3% cacbon Super C65, và 9% chất kết dính PVdF.

Thử nghiệm pin

Các pin được thử nghiệm bằng cách sử dụng phương pháp tạo chu kỳ dòng điện không đổi như sau:

Pin được tạo chu kỳ ở cường độ dòng điện xác định giữa các giới hạn điện áp được thiết lập trước. Thiết bị tạo chu kỳ ắc quy có bán trên thị trường do Maccor Inc. sản xuất (Tulsa, OK, USA) được sử dụng. Trong bước nạp, các ion kiềm được phân tách ra khỏi vật liệu hoạt hóa catốt. Trong bước xả, các ion kiềm được nạp lại vào vật liệu hoạt hóa catốt.

Các kết quả thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 2:

Bảng 2

Ví dụ (mẫu)	Pin	Dung lượng riêng D1 trong bước xả pin[mAh/g]	Điện áp xả pin trung bình D1 [V]	Mức độ suy giảm dung lượng xả [%/chu kỳ]	Mức độ suy giảm năng lượng xả [%]	Mức độ suy giảm năng lượng xả [%/chu kỳ]
CE1 (X2895)	803039	141	3,08	3,15	31 (9 chu kỳ)	3,4
CE2 (X2896)	803040	107	2,75	2,66	59 (19 chu kỳ)	3,0
CE3 (X2748)	802064	127	3,39	1,35	62 (38 chu kỳ)	1,6
Ví dụ 1 (X2883) [Na] = 0,80	802066	118	3,28	0,08	8,5 (30 chu kỳ)	0,3
Ví dụ 2 (X2505) [Na] = 0,867	608010	144	3,09	0,04	5,9 (36 chu kỳ)	0,2
Ví dụ 3 (X2504) [Na] = 0,867	608016	137	3,06	0,13	9,4 (35 chu kỳ)	0,3
Ví dụ 4 (X2506) [Na] = 0,867	608011	143	3,09	0,07	9 (30 chu kỳ)	0,3
Ví dụ 5 (X2835) [Na] = 0,925	802050	152	3,2	0,64	27 (29 chu kỳ)	0,9
Ví dụ 6 (X2836)	802010	155	3,05	0,60	28 (30 chu kỳ)	0,9

[Na] = 0,925						
Ví dụ 7 (X2666) [Na] = 0,833	706007	127	3,11	0,89	27,7 (30 chu kỳ)	0,9
Ví dụ 8 (X2663) [Na] = 0,833	706006	132	3,10	0,07	9,5 (32 chu kỳ)	0,3
Ví dụ 9 (X2799) [Na] = 0,833	801017	132	3,09	0,08	17,6 (80 chu kỳ)	0,2
Ví dụ 10 (X2662) [Na] = 0,833	706005	124	3,11	0,21	18 (39 chu kỳ)	0,5
Ví dụ 11 (X2512)	608029	133	3,15	0,11	12,5 (50 chu kỳ)	0,2
Ví dụ 12 (X2519)	608041	127	3,11	0,37	15,3 (30 chu kỳ)	0,5
Ví dụ 13 (X2520)	608042	137	3,11	0,07	6,3 (30 chu kỳ)	0,2
Ví dụ 15 (X2888)	803029	122	2,99	0,33	22 (40 chu kỳ)	0,6
Ví dụ 17 X2890	803031	131	3,09	1,35	22 (17 chu kỳ)	1,0
Ví dụ 18 X2891	803032	132	3,10	0,05	3 (14 chu kỳ)	0,2
Ví dụ 19 X2717	709040	120	3,23	0,17	15 (50 chu kỳ)	0,3
Ví dụ 20 X2718	709041	118	3,21	0,17	14,5 (50 chu kỳ)	0,3
Ví dụ 21 X2892	803037	126	3,04	0,49	13,8 (18 chu kỳ)	0,8
Ví dụ 22 X2712	709025	119	3,19	0,02	6,1 (50 chu kỳ)	0,1
Ví dụ 23 X2670	708018	125	3,23	0,06	9,2 (51 chu kỳ)	0,2
Ví dụ 24 X2900	803052	112	3,23	0,09	0,5 (18 chu kỳ)	0,0
Ví dụ 25 X2901	803053	109	3,32	0,05	0,02 (20 chu kỳ)	0,0
Ví dụ 26 (X2994) [Na] = 0,833	811026	76	2,65	0,02	13,6 (61 chu kỳ)	0,2
Ví dụ 27 (X2987) [Na] = 1	811032	127	2,93	0,00	5,1 (39 chu kỳ)	0,1
Ví dụ 28 (X2645) [Na] = 0,775	705040	124	3,29	0,29	27,4 (70 chu kỳ)	0,4
Ví dụ 29 (X2809) [Na] = 0,833	801035	135	3,01	0,12	24,4 (100 chu kỳ)	0,2

Bàn luận kết quả

Ví dụ so sánh 1

$\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ (mẫu X2895)

Fig.1 là hình vẽ thể hiện phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu đã biết $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ (mẫu số X2895). Phổ nhiễu xạ cho thấy rằng vật liệu này có cấu trúc kiểu O3 được phân lớp và pha tạp pha đơn.

Dữ liệu được thể hiện trên Fig.2 và Fig.3 thu được từ dữ liệu chu kỳ dòng điện không đổi đối với vật liệu hoạt hóa catốt $\text{O3-NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ trong pin ion Na (pin#803039) trong đó vật liệu catốt này được ghép cặp với vật liệu cacbon cứng anốt. Dung dịch điện phân được sử dụng là dung dịch chứa 0,5M NaPF_6 trong hỗn hợp chứa etylen carbonat (EC), propylen carbonat (PC) và dietyl carbonat (DEC). Dữ liệu dòng điện không đổi được thu nhận ở cường độ dòng điện khoảng $0,25 \text{ mA/cm}^2$ và điện áp nằm trong khoảng từ 1,00 đến 4,3V. Để đảm bảo rằng pin ion Na được nạp hoàn toàn, pin được duy trì điện áp tĩnh ở điện áp bằng 4,3V ở thời điểm kết thúc bước nạp dòng điện không đổi cho đến khi cường độ dòng điện giảm đến 10% trị số dòng điện không đổi. Thử nghiệm này được thực hiện ở nhiệt độ 30°C . Trong bước nạp, các ion natri được phân tách ra khỏi vật liệu hoạt hóa catốt, và nạp vào anốt cacbon cứng. Trong bước xả tiếp theo, các ion natri được phân tách ra khỏi cacbon cứng và nạp lại vào vật liệu hoạt hóa catốt.

Fig.2 là hình vẽ thể hiện đồ thị điện áp pin (tức là điện áp pin ion Na [V] so với dung lượng riêng catốt tích lũy [mAh/g]) đối với 4 chu kỳ nạp/xả thứ nhất của pin cacbon cứng // $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$. Dữ liệu này kiểm chứng được rằng mức độ duy trì dung lượng tương đối kém và mức độ trễ điện áp tương đối lớn (tức là mức độ chênh lệch điện áp giữa bước nạp và bước xả), thể hiện khả năng thuận nghịch động lực học tương đối kém của các phản ứng phân tách-nạp ion Na trong vật liệu catốt này.

Fig.3 là hình vẽ thể hiện chu kỳ dòng điện không đổi, tức là mối tương quan giữa dung lượng riêng catốt để xả [mAh/g] và số lượng chu kỳ đối với pin cacbon cứng // $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$. Đối với chu kỳ 1, dung lượng riêng catốt để xả khoảng 141 mAh/g. Đối với chu kỳ 9, dung lượng riêng catốt để xả khoảng 101 mAh/g. Điều này thể hiện mức độ suy giảm dung lượng bằng 28,37% trong toàn bộ 9 chu kỳ hoặc mức độ suy giảm dung lượng trung bình bằng 3,15%/chu kỳ. Vật liệu catốt được thử nghiệm rõ ràng có đặc tính duy trì dung lượng tương đối kém.

Ví dụ so sánh 2

$\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ (mẫu) X2896

Phổ nhiễu xạ tia X được thể hiện trên Fig.4 kiểm chứng được rằng vật liệu này có cấu trúc kiểu O3 được phân lớp và pha tạp pha đơn;

Dữ liệu được thể hiện trên Fig.5 và Fig.6 thu được từ dữ liệu chu kỳ dòng điện không đổi đối với vật liệu hoạt hóa catốt O3- $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ trong pin ion Na (pin#803040RH) trong đó vật liệu catốt này được ghép cặp với vật liệu cacbon cứng anốt. Dung dịch điện phân được sử dụng là dung dịch chứa 0,5M NaPF_6 trong hỗn hợp chứa etylen carbonat (EC), propylen carbonat (PC) và dietyl carbonat (DEC). Dữ liệu dòng điện không đổi được thu nhận ở cường độ dòng điện khoảng $0,25 \text{ mA/cm}^2$ và điện áp nằm trong khoảng từ 1,00 đến 4,3V. Để đảm bảo rằng pin ion Na được nạp hoàn toàn, pin được duy trì điện áp tĩnh ở điện áp bằng 4,3V ở thời điểm kết thúc bước nạp dòng điện không đổi cho đến khi cường độ dòng điện giảm đến 10% trị số dòng điện không đổi. Thử nghiệm này được thực hiện ở nhiệt độ 30°C .

Trong bước nạp, các ion natri được phân tách ra khỏi vật liệu hoạt hóa catốt, và nạp vào anốt cacbon cứng. Trong bước xả tiếp theo, các ion natri được phân tách ra khỏi cacbon cứng và nạp lại vào vật liệu hoạt hóa catốt. Fig.5 là hình vẽ thể hiện đồ thị điện áp pin (tức là điện áp pin ion Na [V] so với dung lượng riêng catốt tích lũy [mAh/g]) đối với 4 chu kỳ nạp/xả thứ nhất của pin cacbon cứng // $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$. Dữ liệu này kiểm chứng được rằng mức độ duy trì dung lượng tương đối kém và mức độ trễ điện áp tương đối lớn (tức là mức độ chênh lệch điện áp giữa bước nạp và bước xả), thể hiện khả năng thuận nghịch động lực học tương đối kém của các phản ứng phân tách-nạp ion Na trong vật liệu catốt này.

Fig.6 là hình vẽ thể hiện chu kỳ dòng điện không đổi, tức là mối tương quan giữa dung lượng riêng catốt để xả [mAh/g] và số lượng chu kỳ đối với pin cacbon cứng // $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$. Đối với chu kỳ 1, dung lượng riêng catốt để xả khoảng 107 mAh/g. Đối với chu kỳ 19, dung lượng riêng catốt để xả khoảng 53 mAh/g. Điều này thể hiện mức độ suy giảm dung lượng bằng 50,47% trong toàn bộ 19 chu kỳ hoặc mức độ suy giảm dung lượng trung bình bằng 2,66%/chu kỳ. Vật liệu catốt được thử nghiệm rõ ràng có đặc tính duy trì dung lượng tương đối kém.

Ví dụ so sánh 3

$\text{Na}_{0,667}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,667}\text{O}_2$ (mẫu X2748)

Fig.7 là hình vẽ thể hiện phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu đã biết $\text{Na}_{0,667}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,667}\text{O}_2$ (mẫu số X2748). Phổ nhiễu xạ cho thấy rằng vật liệu này có cấu trúc kiểu P2 được phân lớp.

Dữ liệu được thể hiện trên Fig.8 và Fig.9 thu được từ dữ liệu chu kỳ dòng điện không đổi đối với vật liệu hoạt hóa catốt P2- $\text{Na}_{0,667}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,667}\text{O}_2$ trong pin ion Na (pin#802064) trong đó vật liệu catốt này được ghép cặp với vật liệu cacbon cứng anốt. Dung dịch điện phân được sử dụng là dung dịch chứa 0,5M NaPF_6 trong hỗn hợp chứa etylen carbonat (EC), propylen carbonat (PC) và dietyl carbonat (DEC). Dữ liệu dòng điện không đổi được thu nhận ở cường độ dòng điện khoảng $0,25 \text{ mA/cm}^2$ và điện áp nằm trong khoảng từ 1,00 đến 4,3V. Để đảm bảo rằng pin ion Na được nạp hoàn toàn, pin được duy trì điện áp tĩnh ở điện áp bằng 4,3V ở thời điểm kết thúc bước nạp dòng điện không đổi cho đến khi cường độ dòng điện giảm đến 10% trị số dòng điện không đổi. Thử nghiệm này được thực hiện ở nhiệt độ 30°C .

Trong bước nạp, các ion natri được phân tách ra khỏi vật liệu hoạt hóa catốt, và nạp vào anốt cacbon cứng. Trong bước xả tiếp theo, các ion natri được phân tách ra khỏi cacbon cứng và nạp lại vào vật liệu hoạt hóa catốt. Fig.8 là hình vẽ thể hiện đồ thị điện áp pin (tức là điện áp pin ion Na [V] so với dung lượng riêng catốt tích lũy [mAh/g]) đối với 4 chu kỳ nạp/xả thứ nhất của pin cacbon cứng // $\text{Na}_{0,667}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,667}\text{O}_2$. Dữ liệu này kiểm chứng được rằng mức độ duy trì dung lượng tương đối kém và mức độ trễ điện áp tương đối lớn (tức là mức độ chênh lệch điện áp giữa bước nạp và bước xả), thể hiện khả năng thuận nghịch động lực học tương đối kém của các phản ứng phân tách-nạp ion Na trong vật liệu catốt này.

Fig.9 là hình vẽ thể hiện chu kỳ dòng điện không đổi, tức là mối tương quan giữa dung lượng riêng catốt để xả [mAh/g] và số lượng chu kỳ đối với pin cacbon cứng // $\text{Na}_{0,667}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,667}\text{O}_2$. Đối với chu kỳ 1, dung lượng riêng catốt để xả khoảng 127 mAh/g. Đối với chu kỳ 38, dung lượng riêng catốt để xả khoảng 62 mAh/g. Điều này thể hiện mức độ suy giảm dung lượng bằng 51,18% trong toàn bộ 38 chu kỳ hoặc mức độ suy giảm dung lượng trung bình bằng 1,35%/chu kỳ. Vật liệu catốt được thử nghiệm rõ ràng có đặc tính duy trì dung lượng tương đối kém.

Các kết quả thử nghiệm vật liệu theo các ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 2

$\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (mẫu X2505)

Fig.10 là hình vẽ thể hiện phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (mẫu số X2505). Phổ nhiễu xạ cho thấy rằng vật liệu này chứa hỗn hợp các pha bao gồm pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2. Tỷ lệ phần trăm của pha thứ nhất và pha thứ hai được xác định bằng cách sử dụng phương pháp phân tích tinh chỉnh cấu trúc Rietveld.

Dữ liệu được thể hiện trên Fig.11 và Fig.12 thu được từ dữ liệu chu kỳ dòng điện không đổi đối với vật liệu hoạt hóa catốt O3/P2- $\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ trong pin ion Na (pin#608010 trong đó vật liệu catốt này được ghép cặp với vật liệu cacbon cứng anốt. Dung dịch điện phân được sử dụng là dung dịch chứa 0,5M NaPF_6 trong hỗn hợp chứa etylen carbonat (EC), propylen carbonat (PC) và dietyl carbonat (DEC). Dữ liệu dòng điện không đổi được thu nhận ở cường độ dòng điện khoảng $0,25 \text{ mA/cm}^2$ và điện áp nằm trong khoảng từ 1,00 đến 4,3V. Để đảm bảo rằng pin ion Na được nạp hoàn toàn, pin được duy trì điện áp tĩnh ở điện áp bằng 4,3V ở thời điểm kết thúc bước nạp dòng điện không đổi cho đến khi cường độ dòng điện giảm đến 10% trị số dòng điện không đổi. Thử nghiệm này được thực hiện ở nhiệt độ 30°C .

Trong bước nạp, các ion natri được phân tách ra khỏi vật liệu hoạt hóa catốt, và nạp vào anốt cacbon cứng. Trong bước xả tiếp theo, các ion natri được phân tách ra khỏi cacbon cứng và nạp lại vào vật liệu hoạt hóa catốt. Fig.11 là hình vẽ thể hiện đồ thị điện áp pin (tức là điện áp pin ion Na [V] so với dung lượng riêng catốt tích lũy [mAh/g]) đối với 4 chu kỳ nạp/xả thứ nhất của pin cacbon cứng // $\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$. Dữ liệu này kiểm chứng được rằng mức độ duy trì dung lượng rất cao và mức độ trễ điện áp nhỏ (tức là mức độ chênh lệch điện áp giữa bước nạp và bước xả), thể hiện khả năng thuận nghịch động lực học rất cao của các phản ứng phân tách-nạp ion Na. Ngoài ra, bản chất đối xứng của đồ thị điện áp nạp/xả cũng kiểm chứng được khả năng thuận nghịch động lực học rất cao của các phản ứng phân tách-nạp ion Na.

Fig.12 là hình vẽ thể hiện chu kỳ dòng điện không đổi, tức là mối tương quan giữa dung lượng riêng catốt để xả [mAh/g] và số lượng chu kỳ đối với pin cacbon cứng //

$\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$. Đối với chu kỳ 1, dung lượng riêng catốt để xả khoảng 144 mAh/g. Đối với chu kỳ 36, dung lượng riêng catốt để xả khoảng 142 mAh/g. Điều này thể hiện mức độ suy giảm dung lượng bằng 1,39% trong toàn bộ 36 chu kỳ hoặc mức độ suy giảm dung lượng trung bình bằng 0,04%/chu kỳ. Vật liệu catốt được thử nghiệm rõ ràng có đặc tính duy trì dung lượng tương đối rất cao.

Ví dụ 4

$\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (mẫu X2506)

Fig.13 là hình vẽ thể hiện phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (mẫu số X2506). Phổ nhiễu xạ cho thấy rằng vật liệu này chứa hỗn hợp các pha bao gồm pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2. Tỷ lệ phần trăm của pha thứ nhất và pha thứ hai được xác định bằng cách sử dụng phương pháp phân tích tinh chỉnh cấu trúc Rietveld.

Dữ liệu được thể hiện trên Fig.14 và Fig.15 thu được từ dữ liệu chu kỳ dòng điện không đổi đối với vật liệu hoạt hóa catốt O3/P2- $\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ trong pin ion Na (pin#608011) trong đó vật liệu catốt này được ghép cặp với vật liệu cacbon cứng anốt. Dung dịch điện phân được sử dụng là dung dịch chứa 0,5M NaPF_6 trong hỗn hợp chứa etylen carbonat (EC), propylen carbonat (PC) và dietyl carbonat (DEC). Dữ liệu dòng điện không đổi được thu nhận ở cường độ dòng điện khoảng $0,25 \text{ mA/cm}^2$ và điện áp nằm trong khoảng từ 1,00 đến 4,3V. Để đảm bảo rằng pin ion Na được nạp hoàn toàn, pin được duy trì điện áp tĩnh ở điện áp bằng 4,3V ở thời điểm kết thúc bước nạp dòng điện không đổi cho đến khi cường độ dòng điện giảm đến 10% trị số dòng điện không đổi. Thử nghiệm này được thực hiện ở nhiệt độ 30°C .

Trong bước nạp, các ion natri được phân tách ra khỏi vật liệu hoạt hóa catốt, và nạp vào anốt cacbon cứng. Trong bước xả tiếp theo, các ion natri được phân tách ra khỏi cacbon cứng và nạp lại vào vật liệu hoạt hóa catốt. Fig.14 là hình vẽ thể hiện đồ thị điện áp pin (tức là điện áp pin ion Na [V] so với dung lượng riêng catốt tích lũy [mAh/g]) đối với 4 chu kỳ nạp/xả thứ nhất của pin cacbon cứng // $\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$. Dữ liệu này kiểm chứng được rằng mức độ duy trì dung lượng rất cao và mức độ trễ điện áp nhỏ (tức là mức độ chênh lệch điện áp giữa bước nạp và bước xả), thể hiện khả năng thuận nghịch động lực học rất cao của các phản ứng phân tách-nạp ion Na. Ngoài ra, bản

chất đối xứng của đồ thị điện áp nạp/xả cũng kiểm chứng được khả năng thuận nghịch động lực học rất cao của các phản ứng phân tách-nạp ion Na.

Fig.15 là hình vẽ thể hiện chu kỳ dòng điện không đổi, tức là mối tương quan giữa dung lượng riêng catốt để xả [mAh/g]) và số lượng chu kỳ đối với pin cacbon cứng // $\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$. Đối với chu kỳ 1, dung lượng riêng catốt để xả khoảng 143 mAh/g. Đối với chu kỳ 30, dung lượng riêng catốt để xả khoảng 140 mAh/g. Điều này thể hiện mức độ suy giảm dung lượng bằng 2,10% trong toàn bộ 30 chu kỳ hoặc mức độ suy giảm dung lượng trung bình bằng 0,07%/chu kỳ. Vật liệu catốt được thử nghiệm rõ ràng có đặc tính duy trì dung lượng tương đối rất cao.

Ví dụ 8

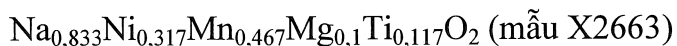


Fig.16 là hình vẽ thể hiện phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ (mẫu số X2663). Phổ nhiễu xạ cho thấy rằng vật liệu này chứa hỗn hợp các pha bao gồm pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2. Tỷ lệ phần trăm của pha thứ nhất và pha thứ hai được xác định từ dữ liệu cấu trúc này.

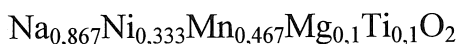
Dữ liệu được thể hiện trên Fig.17 và Fig.18 thu được từ dữ liệu chu kỳ dòng điện không đổi đối với vật liệu hoạt hóa catốt O3/P2- $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ trong pin ion Na (pin#706006) trong đó vật liệu catốt này được ghép cặp với vật liệu cacbon cứng anốt. Dung dịch điện phân được sử dụng là dung dịch chứa 0,5M NaPF_6 trong hỗn hợp chứa etylen carbonat (EC), propylen carbonat (PC) và dietyl carbonat (DEC). Dữ liệu dòng điện không đổi được thu nhận ở cường độ dòng điện khoảng 0,25 mA/cm² và điện áp nằm trong khoảng từ 1,00 đến 4,3V. Để đảm bảo rằng pin ion Na được nạp hoàn toàn, pin được duy trì điện áp tĩnh ở điện áp bằng 4,3V ở thời điểm kết thúc bước nạp dòng điện không đổi cho đến khi cường độ dòng điện giảm đến 10% trị số dòng điện không đổi. Thử nghiệm này được thực hiện ở nhiệt độ 30°C.

Trong bước nạp, các ion natri được phân tách ra khỏi vật liệu hoạt hóa catốt, và nạp vào anốt cacbon cứng. Trong bước xả tiếp theo, các ion natri được phân tách ra khỏi cacbon cứng và nạp lại vào vật liệu hoạt hóa catốt. Fig.17 là hình vẽ thể hiện đồ thị điện áp pin (tức là điện áp pin ion Na [V] so với dung lượng riêng catốt tích lũy [mAh/g]) đối

với 4 chu kỳ nạp/xả thứ nhất của pin cacbon cứng // $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$. Dữ liệu này kiểm chứng được rằng mức độ duy trì dung lượng rất cao và mức độ trễ điện áp nhỏ (tức là mức độ chênh lệch điện áp giữa bước nạp và bước xả), thể hiện khả năng thuận nghịch động lực học rất cao của các phản ứng phân tách-nạp ion Na. Ngoài ra, bản chất đối xứng của đồ thị điện áp nạp/xả cũng kiểm chứng được khả năng thuận nghịch động lực học rất cao của các phản ứng phân tách-nạp ion Na.

Fig.18 là hình vẽ thể hiện chu kỳ dòng điện không đổi, tức là mối tương quan giữa dung lượng riêng catốt để xả [mAh/g]) và số lượng chu kỳ đối với pin cacbon cứng // $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$. Đối với chu kỳ 1, dung lượng riêng catốt để xả khoảng 132 mAh/g. Đối với chu kỳ 32, dung lượng riêng catốt để xả khoảng 129 mAh/g. Điều này thể hiện mức độ suy giảm dung lượng bằng 2,27% trong toàn bộ 32 chu kỳ hoặc mức độ suy giảm dung lượng trung bình bằng 0,07%/chu kỳ. Vật liệu catốt được thử nghiệm rõ ràng có đặc tính duy trì dung lượng tương đối rất cao.

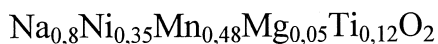
Mối tương quan giữa nhiệt độ phản ứng và lượng của pha kiểu O3 được sản xuất, so với lượng của pha kiểu P2 được sản xuất.



Bảng 3

Công thức tỷ lệ mong muốn	Mẫu	Nhiệt độ tổng hợp (°C)	Hàm lượng O3 (% mol)
$\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$	X2504	800	51
	X2505	850	78
	X2506	900	90

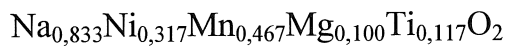
Bảng 3 nêu trên và Fig.19 cho thấy rằng nhiệt độ tổng hợp tăng, tỷ lệ phần trăm của pha có cấu trúc O3 tăng so với tỷ lệ phần trăm của pha có cấu trúc P2.



Bảng 4

Công thức tỷ lệ mong muốn	Mẫu	Nhiệt độ tổng hợp (°C)	Hàm lượng O3 (% mol)
$\text{Na}_{0,8}\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,48}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,12}\text{O}_2$	X2875	900	42
	X2878	1000	67
	X2883	1100	96

Bảng 4 nêu trên và Fig.20 cho thấy rằng nhiệt độ tổng hợp tăng, tỷ lệ phần trăm của pha có cấu trúc O3 tăng so với tỷ lệ phần trăm của pha có cấu trúc P2.



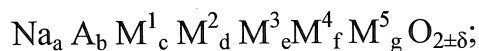
Bảng 5

Công thức tỷ lệ mong muốn	Mẫu	Nhiệt độ tổng hợp (°C)	Hàm lượng O3 (% mol)
$\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$	X2869	850	59
	X2799	900	72

Bảng 5 nêu trên và Fig.21 cho thấy rằng nhiệt độ tổng hợp tăng, tỷ lệ phần trăm của pha có cấu trúc O3 tăng so với tỷ lệ phần trăm của pha có cấu trúc P2.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 bao gồm hỗn hợp các pha, trong đó pha thứ nhất có một hoặc nhiều cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có một hoặc nhiều cấu trúc kiểu P2; hơn nữa trong đó vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này có công thức sau:



trong đó:

A là kim loại kiềm được chọn từ ít nhất một lithi và kali;

M^1 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa trung bình bằng 2+ được chọn từ niken, sắt, mangan, coban, đồng, magie, canxi và kẽm;

M^2 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa trung bình bằng 4+ được chọn từ mangan, titan và ziriconi;

M^3 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa trung bình bằng 2+ được chọn từ magie, canxi, đồng, kẽm và coban;

M^4 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa trung bình bằng 4+ được chọn từ mangan, titan và ziriconi; và

M^5 là một hoặc nhiều kim loại có số oxy hóa trung bình bằng 3+ được chọn từ nhôm, sắt, coban, molybden, crom, vanadi, scandi và ytri;

trong đó:

$$a > 0;$$

$$0 \leq b < 0,5$$

$$a > b;$$

$$0,75 < (a+b) \leq 1,0;$$

$$0 \leq c < 0,5;$$

$$d \geq 0;$$

$$f \geq 0;$$

ít nhất một d và $f > 0$;

$$e > 0;$$

$$0 \leq g < 0,5;$$

$$0 \leq \delta \leq 0,1;$$

trong đó: a, b, c, d, e, f và g được chọn để duy trì cân bằng điện thế;

trong đó vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này chứa pha thứ nhất ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99%, và pha thứ hai ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%, tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này;

và trong đó vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này không phải là vật liệu có công thức $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ bao gồm hỗn hợp các pha trong đó pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2, trong đó hàm lượng của pha thứ nhất bằng 63% và hàm lượng của pha thứ hai bằng 37%, tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này; hoặc vật liệu có công thức $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$ bao gồm hỗn hợp các pha trong đó pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2, trong đó hàm lượng của pha thứ nhất bằng 97% và hàm lượng của pha thứ hai bằng 3%, tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này.

2. Vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 theo điểm 1, trong đó vật liệu này được chọn từ:

$\text{NaNi}_{0,400}\text{Mn}_{0,490}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,010}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99%, nhưng không ở hàm lượng bằng 97% và

pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%, nhưng không ở hàm lượng bằng 3%);

$\text{Na}_{0,925}\text{Ni}_{0,4525}\text{Mn}_{0,5275}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,383}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99%, nhưng không ở hàm lượng bằng 63% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%, nhưng không ở hàm lượng bằng 37%);

$\text{Na}_{0,8}\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,48}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,12}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,28}\text{Mn}_{0,31}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,25}\text{Fe}_{0,11}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,225}\text{Mn}_{0,115}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,35}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,417}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,117}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,383}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,85}\text{Ni}_{0,325}\text{Mn}_{0,525}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,85}\text{Ni}_{0,325}\text{Mn}_{0,499}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,076}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,305}\text{Mn}_{0,51}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,055}\text{Co}_{0,055}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,305}\text{Mn}_{0,535}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,025}\text{Al}_{0,055}\text{Co}_{0,055}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{NaNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,49}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,28}\text{Mn}_{0,51}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,055}\text{Co}_{0,055}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,833}\text{Fe}_{0,200}\text{Mn}_{0,483}\text{Mg}_{0,0917}\text{Cu}_{0,225}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,775}\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,475}\text{Ti}_{0,1}\text{Al}_{0,075}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%); và

$\text{Na}_{0,833}\text{Ca}_{0,05}\text{Ni}_{0,3417}\text{Mn}_{0,4417}\text{Mg}_{0,125}\text{Ti}_{0,0917}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

trong đó tỷ lệ phần trăm của mỗi pha thứ nhất và pha thứ hai được tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này.

3. Quy trình sản xuất vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 theo điểm 1 hoặc 2, bao gồm các bước:

i) điều chế hỗn hợp chứa các tiền chất để thu được các nguyên tử kim loại theo hệ số tỷ lượng có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 có công thức nêu trên; và

ii) gia nhiệt hỗn hợp chứa các tiền chất thu được ở nhiệt độ ít nhất bằng 500°C để thu được vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2,

trong đó quy trình này không bao gồm các bước:

i) điều chế hỗn hợp chứa các tiền chất để thu được các nguyên tử kim loại theo hệ số tỷ lượng có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 có công thức $\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$; và

ii) gia nhiệt hỗn hợp thu được ở nhiệt độ 900°C trong 10 giờ để thu được vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 bao gồm hỗn hợp các pha trong đó pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2, trong đó hàm lượng của pha thứ nhất bằng 63% và hàm lượng của pha thứ hai bằng 37%, tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này;

hoặc

i) điều chế hỗn hợp chứa các tiền chất để thu được các nguyên tử kim loại theo hệ số tỷ lượng có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 có công thức $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$; và

ii) gia nhiệt hỗn hợp thu được ở nhiệt độ 900°C trong 4 phút để thu được vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 bao gồm hỗn hợp các pha trong đó pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2,

trong đó hàm lượng của pha thứ nhất bằng 97% và hàm lượng của pha thứ hai bằng 3%, tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này.

4. Quy trình theo điểm 3, trong đó vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này được chọn từ:

$\text{NaNi}_{0,400}\text{Mn}_{0,490}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,010}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99%, nhưng không ở hàm lượng bằng 97% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%, nhưng không ở hàm lượng bằng 3%);

$\text{Na}_{0,925}\text{Ni}_{0,4525}\text{Mn}_{0,5275}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,383}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,117}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99%, nhưng không ở hàm lượng bằng 63% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%, nhưng không ở hàm lượng bằng 37%);

$\text{Na}_{0,8}\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,48}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,12}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,28}\text{Mn}_{0,31}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,25}\text{Fe}_{0,11}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,225}\text{Mn}_{0,115}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,35}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,833}\text{Ni}_{0,317}\text{Mn}_{0,417}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,117}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,867}\text{Ni}_{0,383}\text{Mn}_{0,467}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,85}\text{Ni}_{0,325}\text{Mn}_{0,525}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,85}\text{Ni}_{0,325}\text{Mn}_{0,499}\text{Mg}_{0,100}\text{Ti}_{0,076}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,305}\text{Mn}_{0,51}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,055}\text{Co}_{0,055}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,305}\text{Mn}_{0,535}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,025}\text{Al}_{0,055}\text{Co}_{0,055}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{NaNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,49}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,77}\text{Ni}_{0,28}\text{Mn}_{0,51}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,055}\text{Co}_{0,055}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,833}\text{Fe}_{0,200}\text{Mn}_{0,483}\text{Mg}_{0,0917}\text{Cu}_{0,225}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

$\text{Na}_{0,775}\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,475}\text{Ti}_{0,1}\text{Al}_{0,075}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%); và

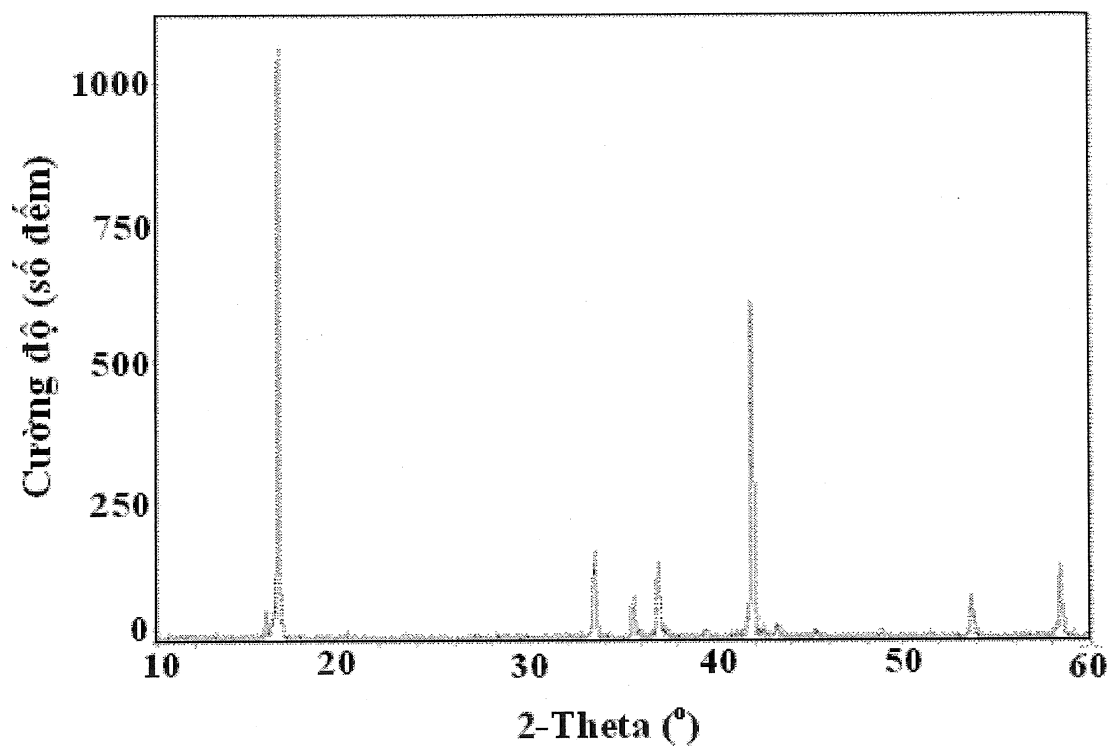
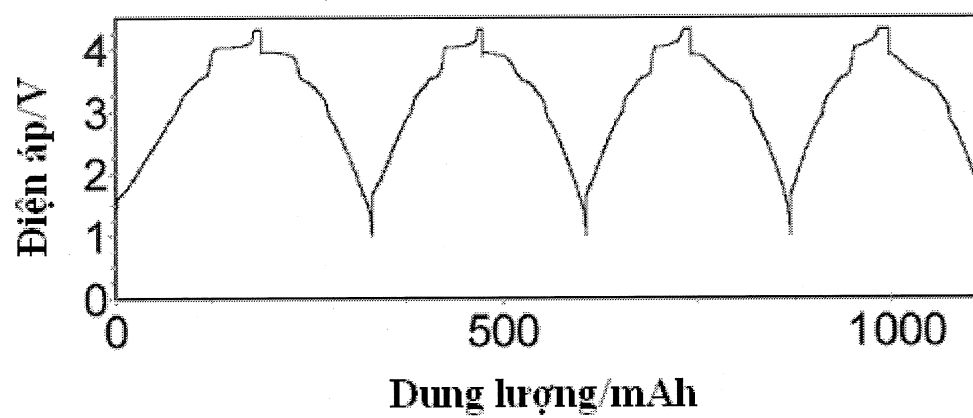
$\text{Na}_{0,833}\text{Ca}_{0,05}\text{Ni}_{0,3417}\text{Mn}_{0,4417}\text{Mg}_{0,125}\text{Ti}_{0,0917}\text{O}_2$ (chứa pha thứ nhất có cấu trúc kiểu O3 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 99% và pha thứ hai có cấu trúc kiểu P2 ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 99% đến 1%);

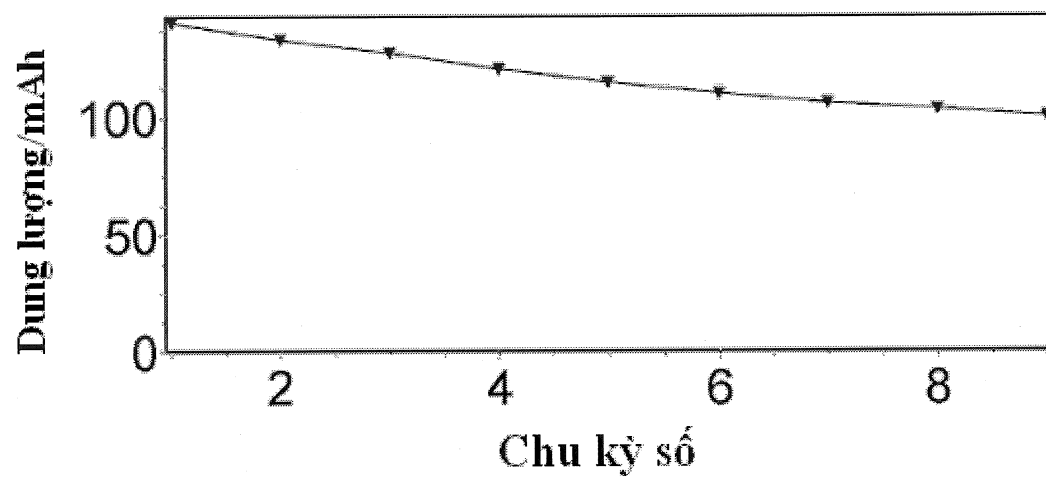
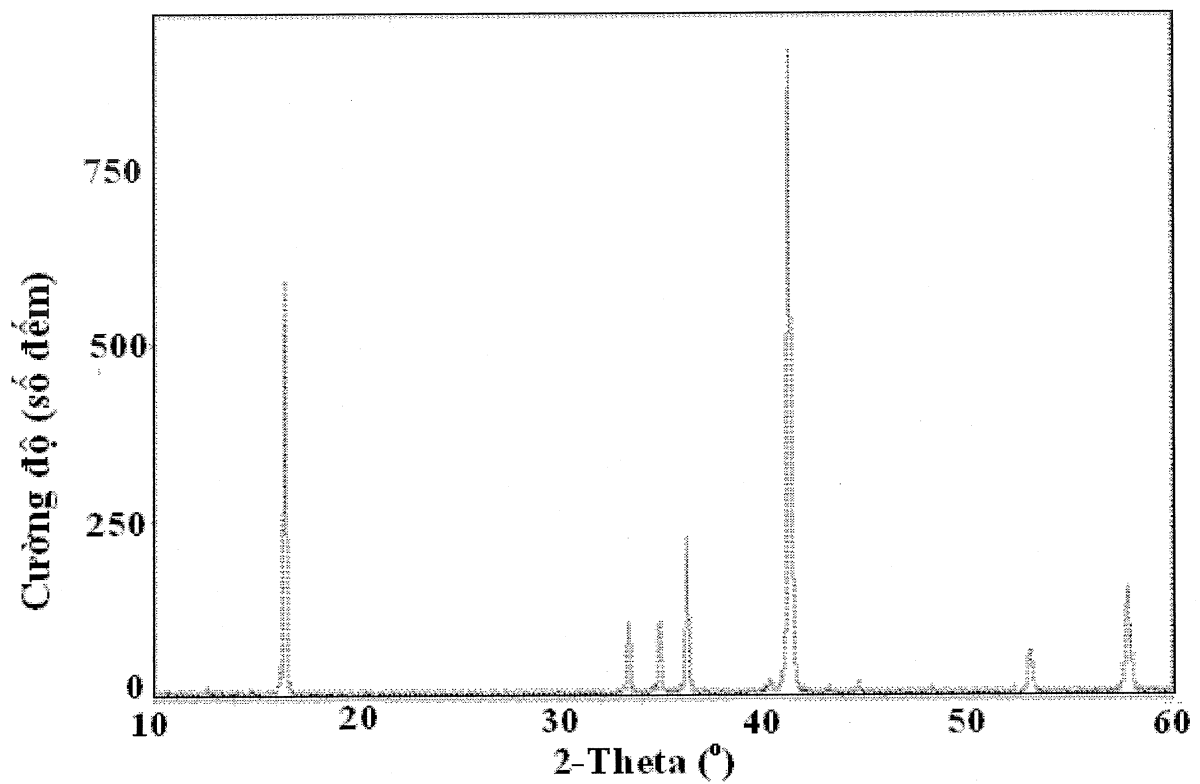
trong đó tỷ lệ phần trăm của mỗi pha thứ nhất và pha thứ hai được tính theo tổng số mol kết hợp của pha thứ nhất và pha thứ hai có mặt trong vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 này.

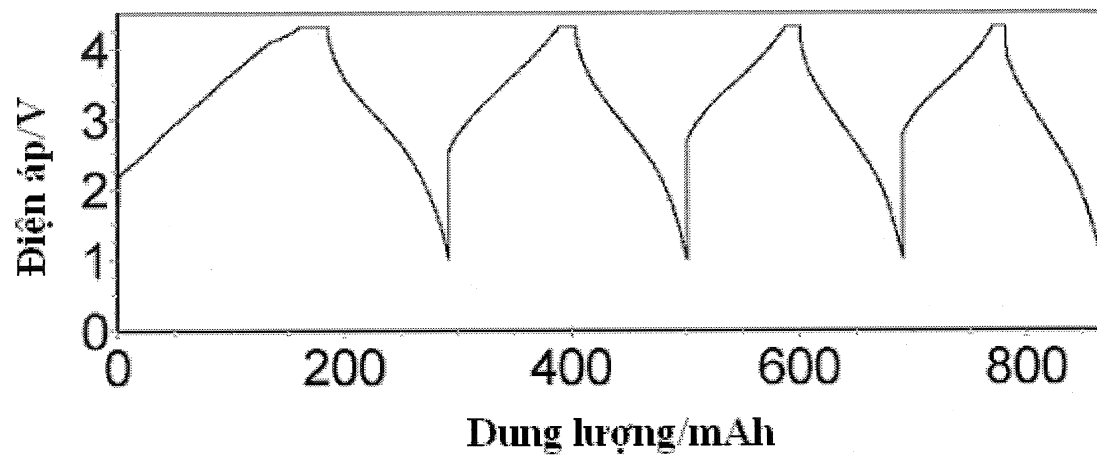
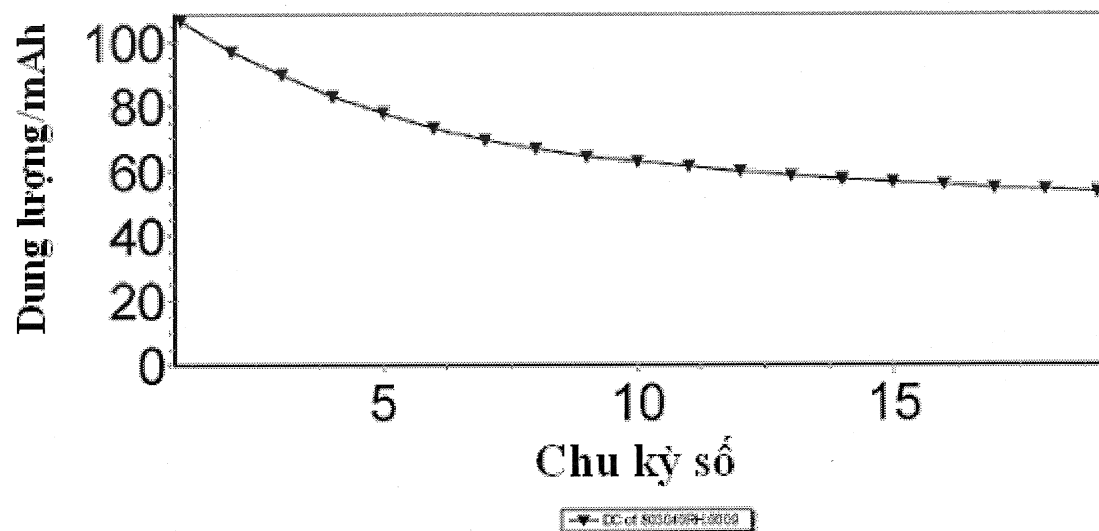
5. Thiết bị trữ năng lượng bao gồm một hoặc nhiều vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 theo điểm 1 hoặc 2.

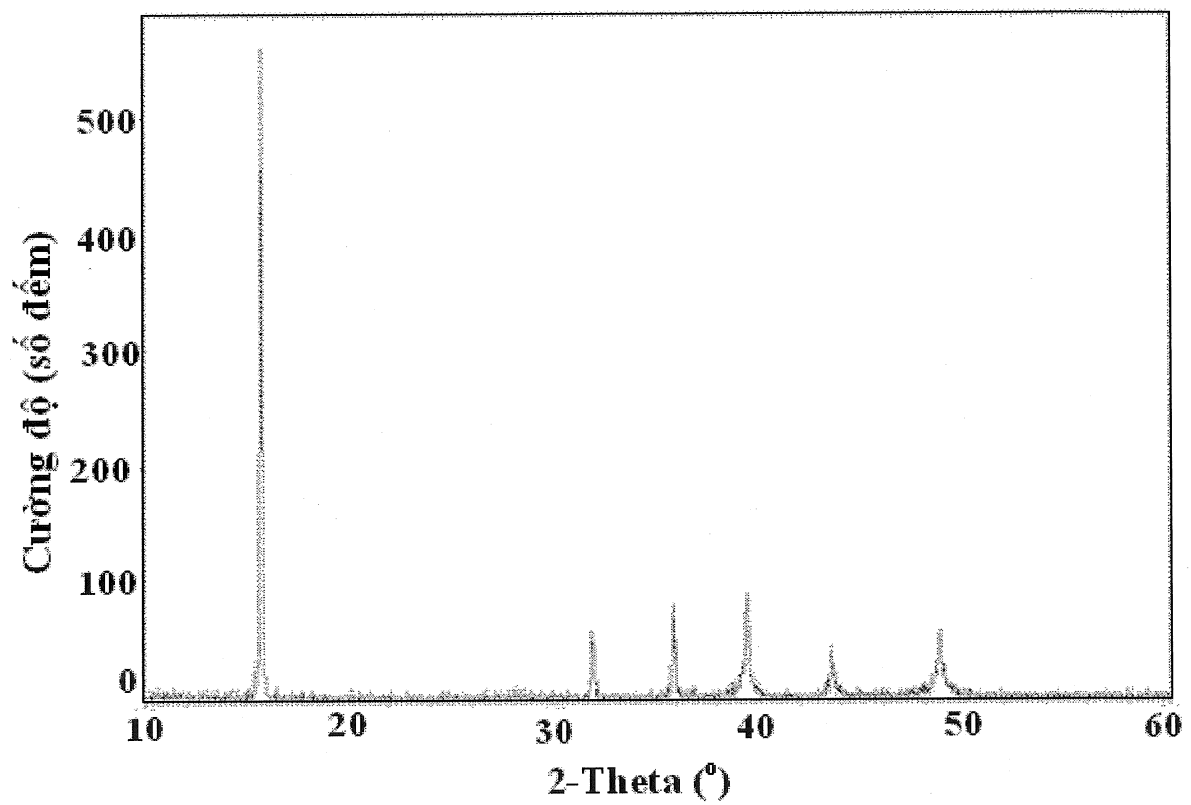
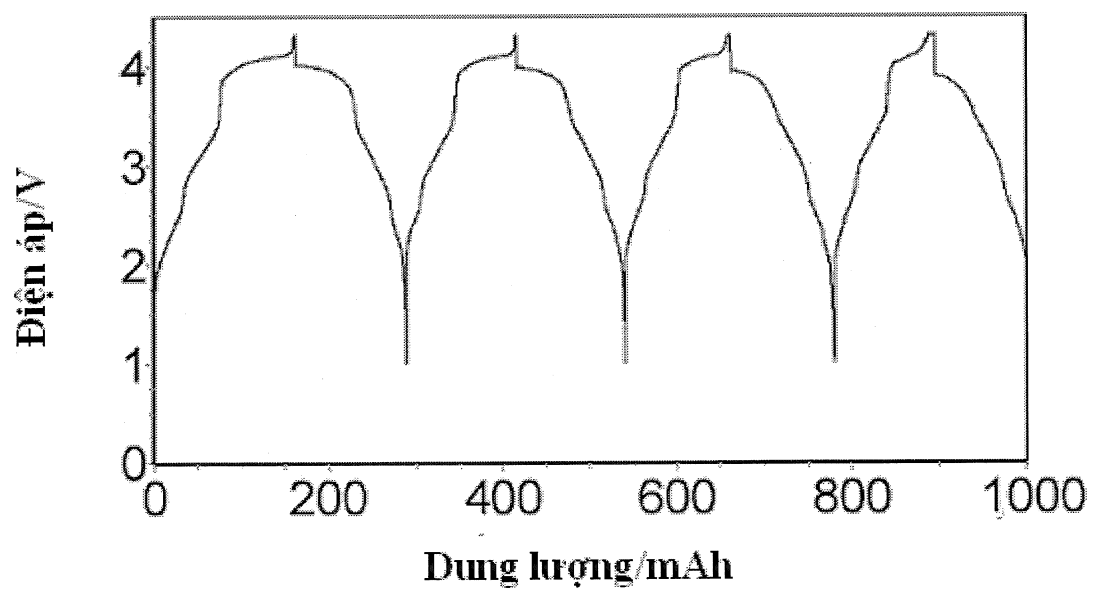
6. Thiết bị trữ năng lượng theo điểm 5, trong đó thiết bị này được chọn từ ắcqui, ắcqui nạp lại được, thiết bị điện hóa và thiết bị điện sắc.

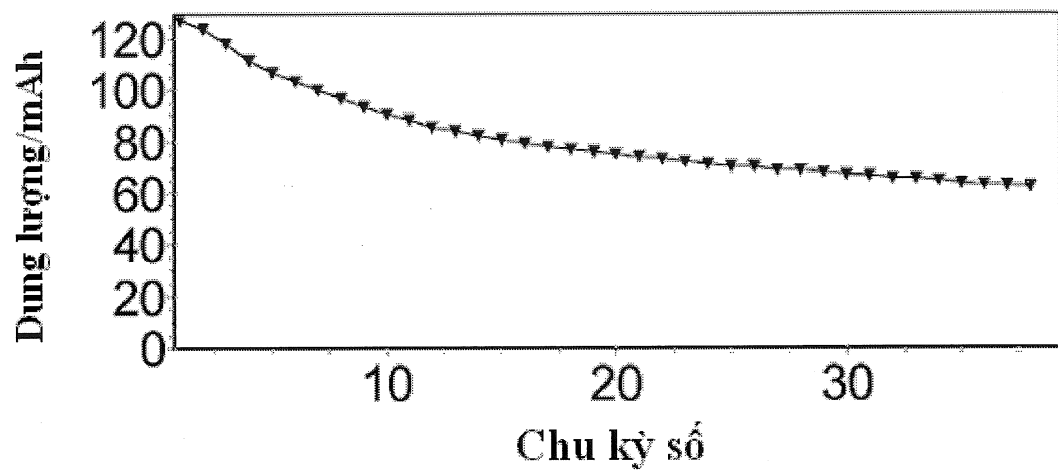
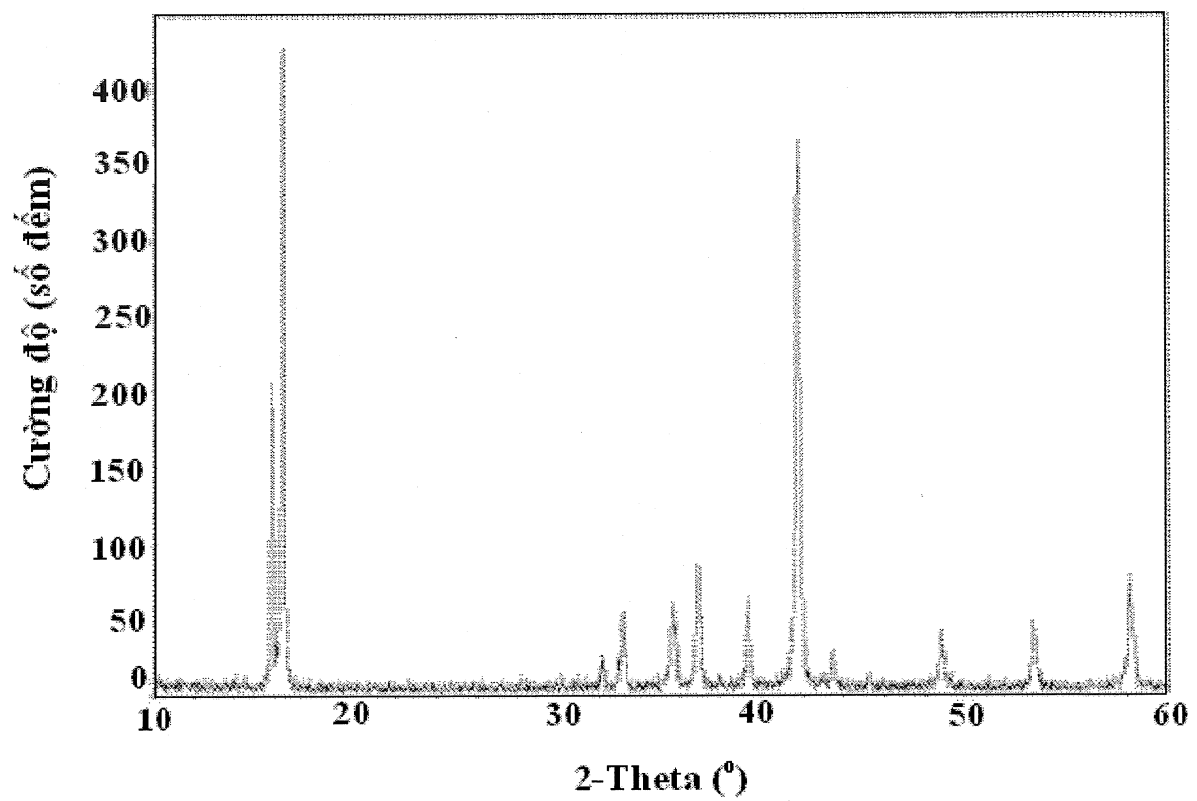
7. Điện cực bao gồm một hoặc nhiều vật liệu oxit kim loại dạng phân lớp và pha tạp chứa natri trong pha hỗn hợp O3/P2 theo điểm 1 hoặc 2.

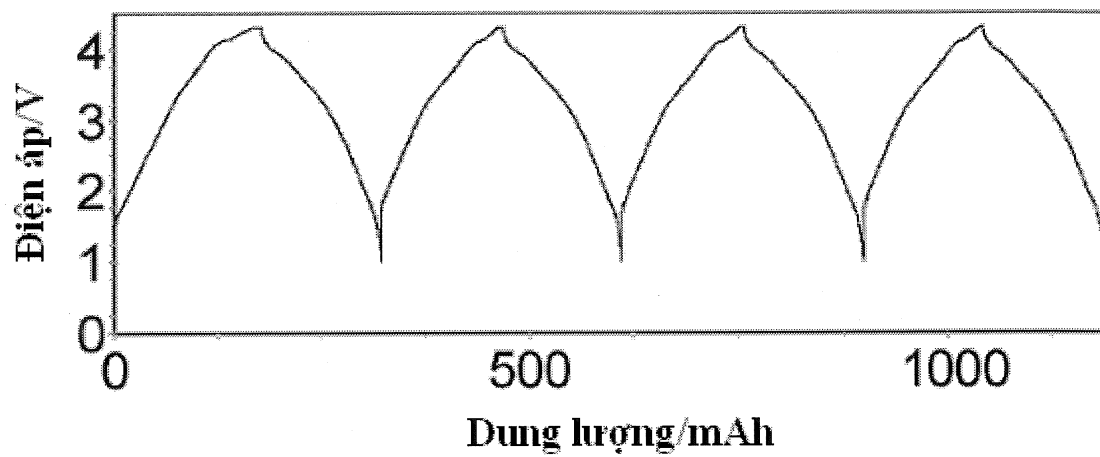
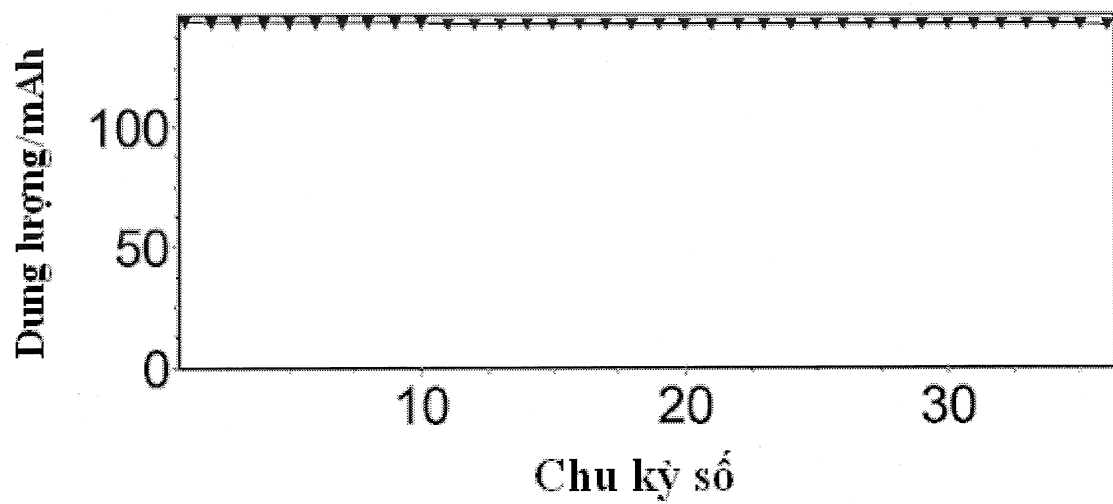
**Fig.1****Fig.2**

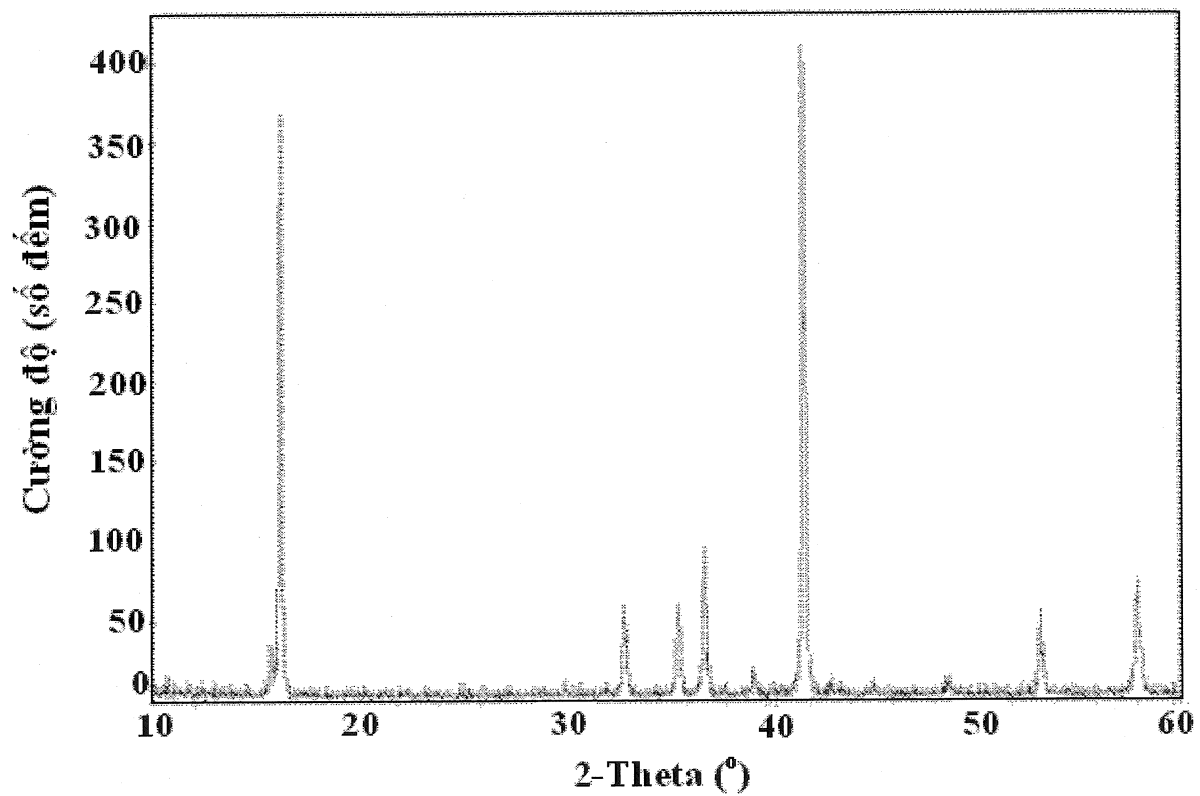
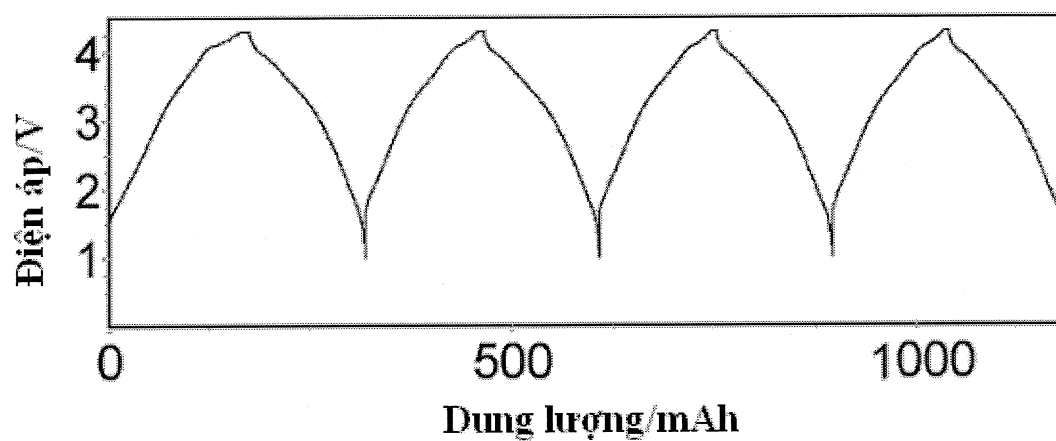
**Fig.3****Fig.4**

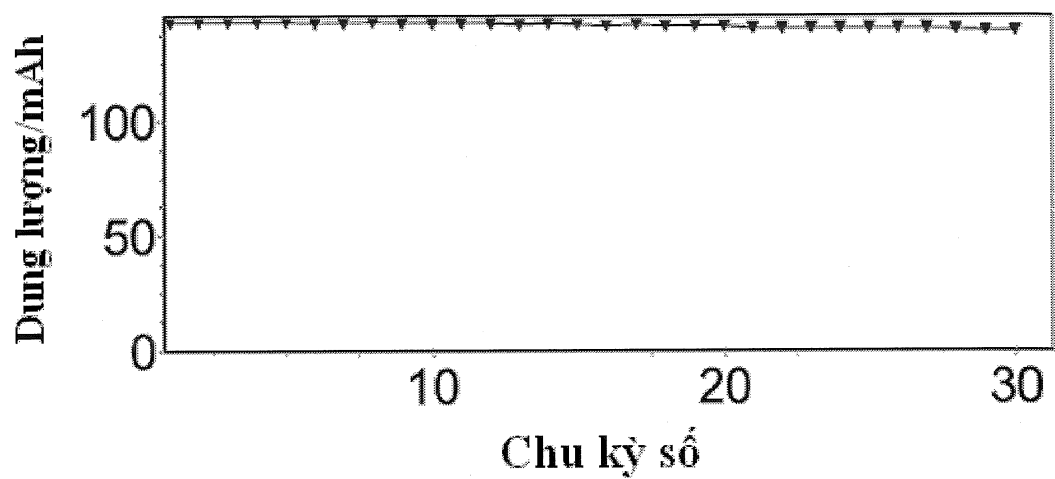
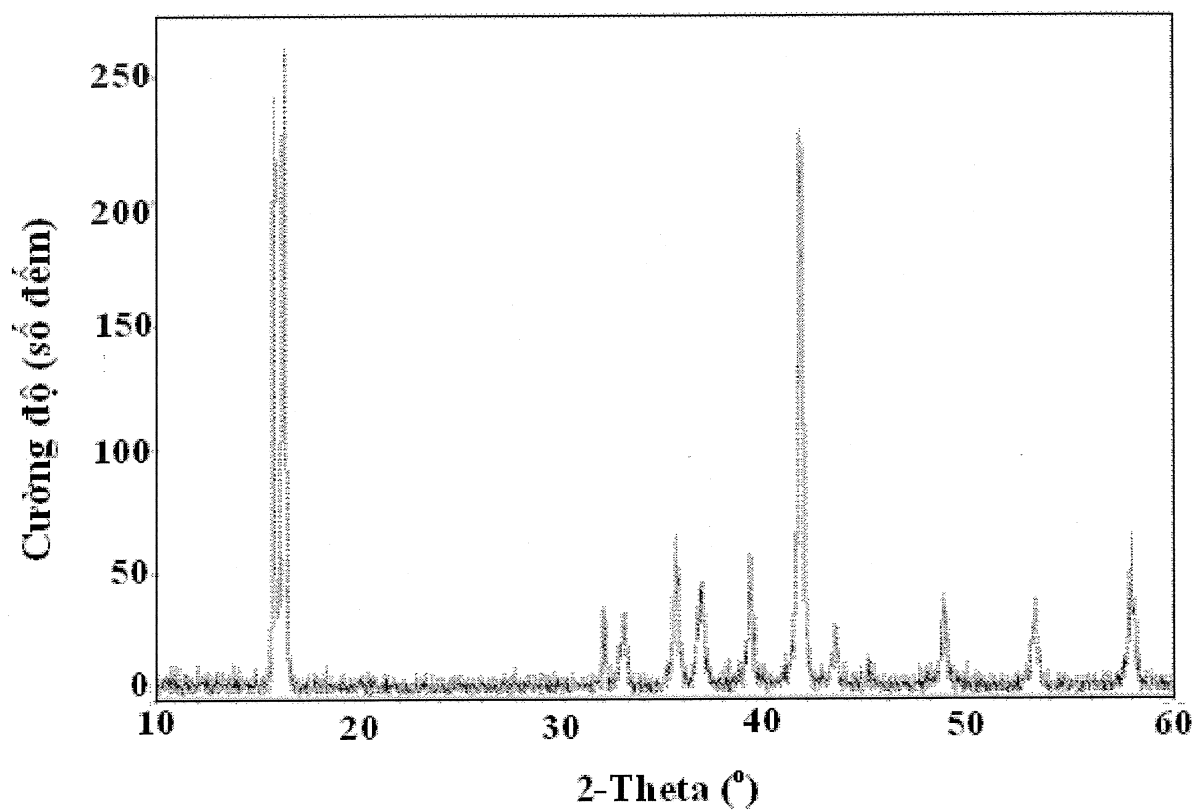
**Fig.5****Fig.6**

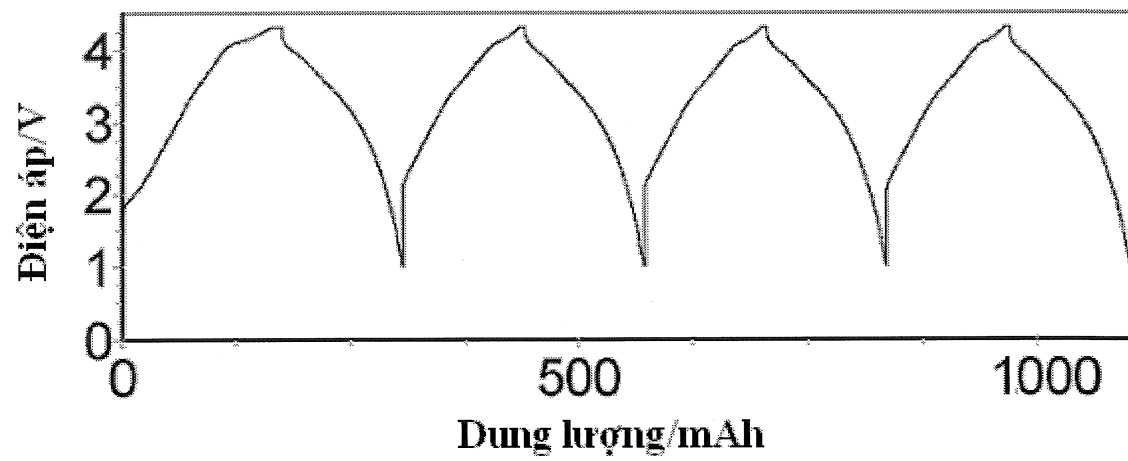
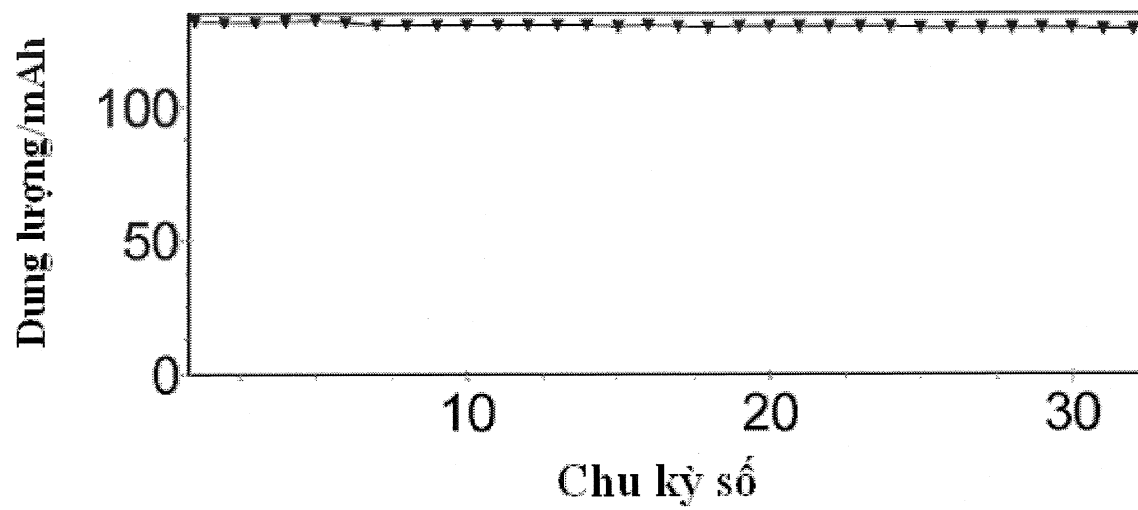
**Fig.7****Fig.8**

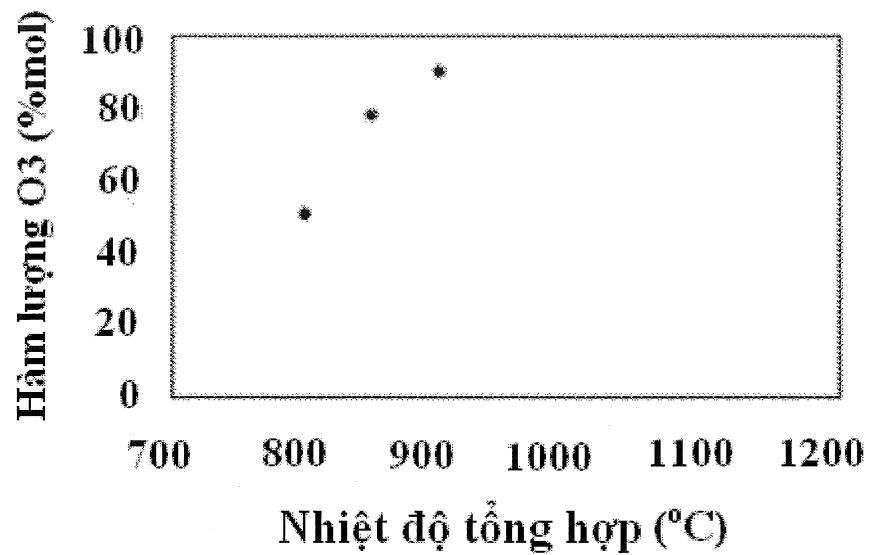
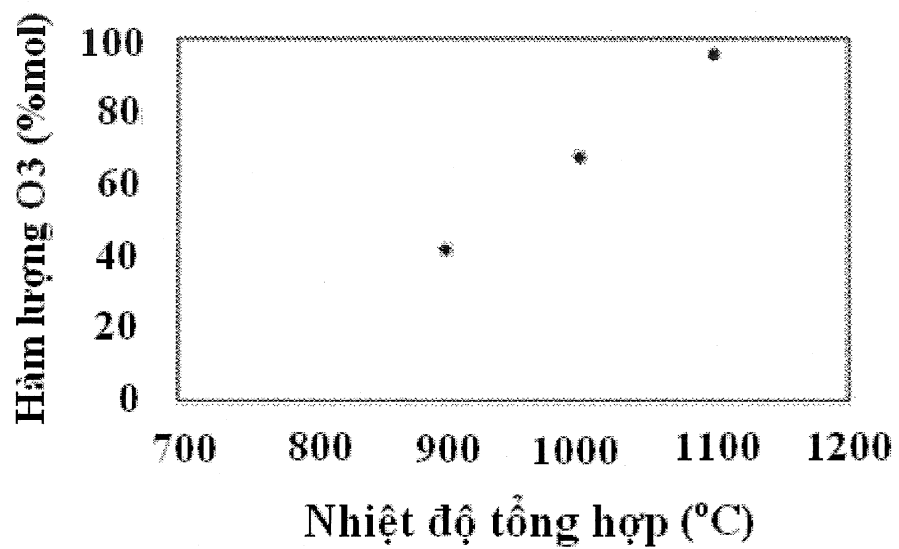
**Fig.9****Fig.10**

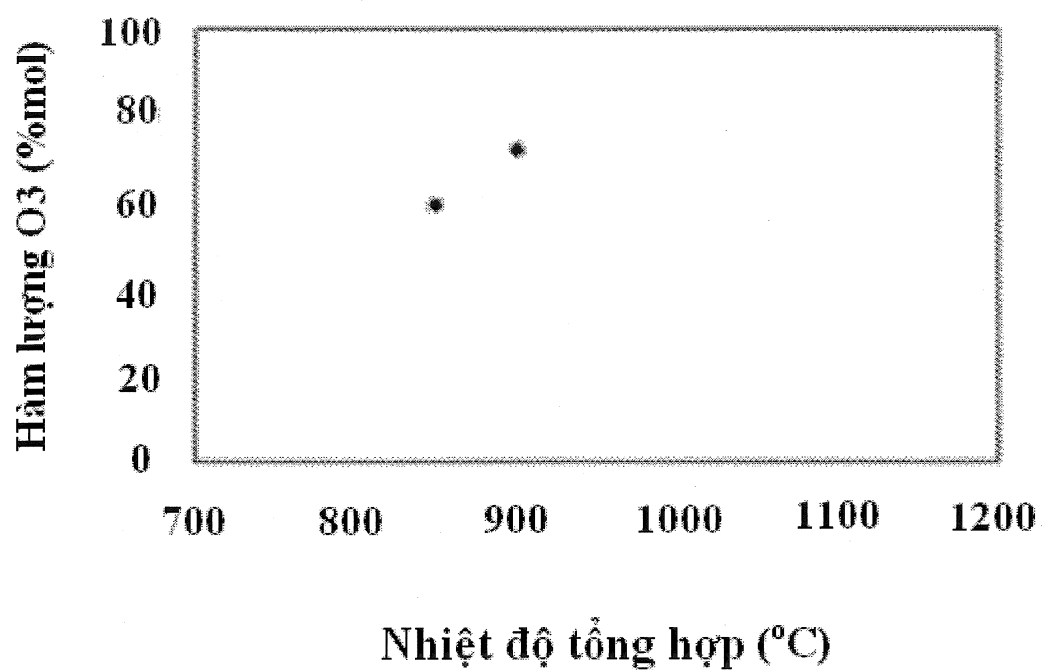
**Fig.11****Fig.12**

**Fig.13****Fig.14**

**Fig.15****Fig.16**

**Fig.17****Fig.18**

**Fig.19****Fig.20**

**Fig.21**