



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

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

(11)



1-0041147

(51)^{2020.01} H01B 13/00; H01B 1/06; H01M
10/0562; C01B 25/14; H01B 1/10

(13) B

(21) 1-2020-04994

(22) 01/03/2019

(86) PCT/JP2019/008019 01/03/2019

(87) WO 2019/172106 12/09/2019

(30) 2018-038750 05/03/2018 JP

(45) 25/09/2024 438

(43) 25/02/2021 395

(73) IDEMITSU KOSAN CO.,LTD. (JP)

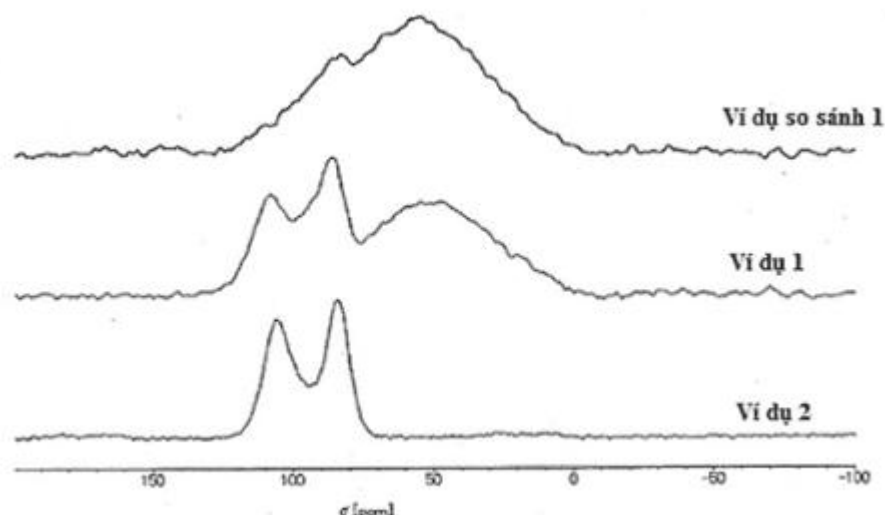
1-1, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 1008321, Japan

(72) KAMBARA, Takayoshi (JP); SENG, Minoru (JP); KONDO, Katsuhito (JP);
MASUDA, Naoya (JP); KIMPARA, Hironari (JP); UTSUNO, Futoshi (JP);
TAMURA, Hiroyuki (JP).

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

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CHẤT ĐIỆN PHÂN RẮN SULFUA CÓ CẤU TRÚC
TINH THỂ KIỂU ARGYRODIT

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất chất điện phân rắn sulfua có cấu trúc tinh thể kiểu argyrodit bao gồm các bước: trộn nguyên liệu thô chứa phospho nguyên tố với công suất tích hợp là 0,5 kwh/kg hoặc cao hơn và xử lý bằng nhiệt tiền chất thu được trong bước trộn ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350 đến 500°C.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất chất điện phân rắn sulfua có cấu trúc tinh thể kiểu argyrodit.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Sự phát triển của pin đóng vai trò quan trọng như một nguồn năng lượng cho các thiết bị liên quan đến thông tin, thiết bị liên lạc, ô tô, v.v. Trong số đó, pin lithi-ion đã thu hút được sự chú ý vì mật độ năng lượng cao của nó.

Chất điện phân lỏng chứa dung môi hữu cơ dễ cháy được sử dụng trong các loại pin lithi-ion thông thường hiện có trên thị trường. Mặt khác, pin lithi-ion trong đó pin được hóa rắn hoàn toàn bằng cách sử dụng chất điện phân rắn thay vì chất điện phân lỏng (pin lithi-ion hoàn toàn rắn) đã được phát triển. Pin lithi-ion hoàn toàn rắn không sử dụng dung môi hữu cơ dễ cháy trong đó và do đó cho phép đơn giản hóa thiết bị an toàn và được coi là có lợi về mặt sản xuất chi phí và năng suất.

Chất điện phân sulfua rắn cũng được gọi là chất điện phân rắn được sử dụng trong pin lithi-ion (ví dụ, xem Tài liệu sáng chế 1 đến 4.). Chất điện phân sulfua rắn có cấu trúc tinh thể kiểu argyrodit (sau đây đôi khi được gọi là chất điện phân rắn dạng argyrodit), là một loại chất điện phân rắn, ổn định trong khoảng nhiệt độ rộng, và do đó dự kiến sẽ mở rộng được khoảng nhiệt độ sử dụng của pin.

Đối với phương pháp sản xuất chất điện phân rắn kiểu argyrodit, Tài liệu sáng chế 1 mô tả phương pháp trong đó nguyên liệu thô chứa lithi sulfua và diphospho pentasulfua, và lithi clorua hoặc lithi bromua được trộn bằng máy nghiền bi và sau đó được xử lý bằng nhiệt.

Ngoài ra, Tài liệu sáng chế 2 mô tả phương pháp trong đó nguyên

liệu thô chứa lithi sulfua và diphospho pentasulfua được nung ở 550°C trong 6 ngày, sau đó được làm mát dần.

Tài liệu liên quan của giải pháp kỹ thuật đã biết

Tài liệu sáng chế

[Tài liệu sáng chế 1] WO 2015/012042

[Tài liệu sáng chế 2] JP 2010-540396 A

[Tài liệu sáng chế 3] JP 2003-208919 A

[Tài liệu sáng chế 4] WO 2012/017544

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Như được mô tả trong Tài liệu sáng chế 1 và 2, diphospho pentasulfua được sử dụng làm nguyên liệu cho chất điện phân rắn sulfua. Tuy nhiên, diphospho pentasulfua không bền với độ ẩm, do đó cần phải xử lý cẩn thận trong quá trình vận chuyển, bảo quản và các hoạt động tương tự.

Vì vậy, các tác giả sáng chế đã nghiên cứu phương pháp sản xuất chất điện phân rắn kiểu argyrodit bằng cách sử dụng đơn chất duy nhất phospho (phospho nguyên tố) thay vì diphospho pentasulfua. Như được mô tả trong Tài liệu sáng chế 3 và 4, mặc dù đã có một ví dụ trong đó chất điện phân rắn được sản xuất bằng cách sử dụng phospho nguyên tố, nhưng không thể thu được chất điện phân rắn có độ dẫn ion cao. Theo kết quả nghiên cứu của các tác giả sáng chế, đã phát hiện ra rằng khi sử dụng phospho nguyên tố, có một vấn đề là độ dẫn ion trở nên thấp ngay cả trong chất điện phân rắn kiểu argyrodit.

Một mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất trong đó phospho nguyên tố được sử dụng làm nguyên liệu thô và thu được chất điện phân rắn kiểu argyrodit có độ dẫn ion cao.

Một khía cạnh của sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất chất điện phân rắn sulfua có cấu trúc tinh thể kiểu argyrodit, bao gồm việc trộn nguyên liệu thô chứa phospho nguyên tố với công suất tích hợp là 0,5 kwh/kg hoặc cao hơn, và xử lý bằng nhiệt tiền chất thu được trong bước trộn

ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350 đến 500°C.

Ngoài ra, một khía cạnh của sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất chất điện phân rắn sulfua có cấu trúc tinh thể kiểu argyrodit, bao gồm việc trộn nguyên liệu thô chứa phospho nguyên tố để thu được tiền chất chứa thủy tinh $P_2S_6^{4-}$, và xử lý bằng nhiệt tiền chất ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350 đến 500°C.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất trong đó phospho nguyên tố được sử dụng làm nguyên liệu thô và thu được chất điện phân rắn kiểu argyrodit có độ dẫn ion cao.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 thể hiện phổ ^{31}P -NMR rắn của các tiền chất thu được ở Ví dụ 1, 2 và Ví dụ so sánh 1.

Fig. 2 thể hiện kiểu XRD của chất điện phân rắn kiểu argyrodit thu được ở Ví dụ 1.

Fig. 3 thể hiện kiểu XRD của chất điện phân rắn kiểu argyrodit thu được ở Ví dụ 2.

Fig. 4 thể hiện phổ ^{31}P -NMR rắn của nguyên liệu thô được sử dụng trong Ví dụ so sánh 2.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn kiểu argyrodit theo một khía cạnh của sáng chế được đặc trưng ở chỗ nguyên liệu thô chứa phospho nguyên tố được trộn với công suất tích hợp là 0,5 kwh/kg hoặc cao hơn và tiền chất thu được bằng cách trộn được xử lý bằng nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350 đến 500°C. Bằng cách kết tinh tiền chất thu được bằng cách trộn ở mức năng lượng xác định trước hoặc cao hơn với xử lý bằng nhiệt, độ dẫn ion của chất điện phân rắn kiểu argyrodit được tạo ra cuối cùng được tăng lên.

Do nhiệt độ mà tại đó chất điện phân rắn kiểu argyrodit được kết

ting là tương đối cao, sự bay hơi và thăng hoa của nguyên liệu thô gây ra sự sai lệch về thành phần. Điểm sôi của diphospho pentasulfua là khoảng 515°C, và ví dụ, trong JP 2010-540396 A, sự bay hơi và thăng hoa được ngăn chặn bằng cách bao kín trong một ống thạch anh và xử lý bằng nhiệt ở 550°C.

Ngược lại, khi sử dụng phospho nguyên tố, do nhiệt độ bắt đầu thăng hoa của phospho nguyên tố là khoảng 430°C, nên độ lệch thành phần có xu hướng xảy ra dễ dàng hơn. Đặc biệt, đối với chất điện phân rắn có độ dẫn ion lớn hơn 7 mS/cm, độ lệch thành phần nhỏ ảnh hưởng lớn đến độ dẫn ion. Đã phát hiện ra rằng, trong chất điện phân rắn có độ dẫn ion cao, khi phospho nguyên tố được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu, ngay cả khi việc xử lý bằng nhiệt được thực hiện trong hệ thống kín, thì sự phân bố thành phần vẫn xảy ra trong vật liệu xử lý, và kết quả là có một vấn đề phát sinh là độ dẫn ion giảm. Theo khía cạnh này, bằng cách trộn với công suất tích hợp đã được xác định trước và phản ứng với một nguyên liệu thô như phospho nguyên tố để tạo ra tiền chất, có thể ngăn chặn được sự sai lệch thành phần trong bước xử lý bằng nhiệt tiếp theo ở nhiệt độ cao. Do tiền chất mong muốn thu được với công suất tích hợp tương đối nhỏ so với khi sử dụng diphospho pentasulfua, nên có thể dễ dàng thu được chất điện phân rắn kiểu argyrodit có độ dẫn ion cao.

Theo phương pháp sản xuất của khía cạnh này, nguyên liệu thô chứa phospho nguyên tố được sử dụng. Ví dụ về phospho nguyên tố bao gồm phospho vàng, phospho đỏ, và các loại tương tự.

Hợp chất hoặc đơn chất duy nhất ngoài phospho nguyên tố cấu thành nguyên liệu thô có thể được lựa chọn thích hợp để thu được chất điện phân rắn kiểu argyrodit có thành phần nguyên tố mong muốn. Ví dụ về thành phần của chất điện phân rắn kiểu argyrodit bao gồm thành phần được bộc lộ trong Tài liệu sáng chế 1 hoặc 2 hoặc các tài liệu tương tự. Ví dụ về công thức cấu tạo bao gồm $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_x$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, x = 0,0 \text{ đến } 1,8$) và các công thức tương tự. Trong các ví dụ nêu trên, có thể sử dụng hợp

chất chứa nguyên tố lithi, nguyên tố lưu huỳnh và tùy ý một nguyên tố như nguyên tố halogen làm nguyên tố cấu thành hoặc đơn chất duy nhất.

Ví dụ về hợp chất chứa lithi bao gồm, ví dụ, lithi sulfua (Li_2S), oxit lithi (Li_2O) và lithi cacbonat (Li_2CO_3). Trong số đó, tốt hơn nếu là hợp chất lithi, và tốt hơn nữa là lithi sulfua.

Lithi sulfua có thể được sử dụng mà không có giới hạn cụ thể bất kỳ, nhưng tốt hơn là sử dụng sulfua lithi có độ tinh khiết cao. Ví dụ, lithi sulfua có thể được sản xuất bằng phương pháp được mô tả trong JP-H07-330312 A, JP-H09-283156 A, JP 2010-163356 A và JP 2011-84438 A.

Ví dụ về hợp chất chứa phospho có thể được chứa ngoài phospho nguyên tố bao gồm phospho sulfua như diphospho trisulfua (P_2S_3) và diphospho pentasulfua (P_2S_5) và các hợp chất phospho như natri photphat (Na_3PO_4).

Ví dụ về hợp chất hoặc đơn chất duy nhất chứa lưu huỳnh, ví dụ, Li_2S , lưu huỳnh nguyên tố, H_2S , P_2S_5 , P_4S_3 , PSBr_3 , PSCl_3 , SOCl_2 , SF_2 , SF_4 , SF_6 , S_2F_{10} , SCL_2 , S_2Cl_2 , S_2Br_2 . Hợp chất hoặc đơn chất duy nhất chứa lưu huỳnh có thể được sử dụng kết hợp của hai hoặc nhiều chất của chúng.

Theo khía cạnh này, vì phospho nguyên tố được sử dụng cho toàn bộ hoặc một phần nguồn phospho, tốt hơn là sử dụng lưu huỳnh nguyên tố làm nguồn lưu huỳnh để dễ điều chỉnh thành phần.

Ví dụ về hợp chất chứa halogen bao gồm, ví dụ, hợp chất có công thức chung ($\text{M}_l\text{-X}_m$).

Trong công thức này, M là natri (Na), lithi (Li), bo (B), nhôm (Al), silic (Si), phospho (P), lưu huỳnh (S), germani (Ge), asen (As), selen (Se), thiếc (Sn), antimon (Sb), telur (Te), chì (Pb), bitmut (Bi), hoặc chất mà oxy nguyên tố hoặc lưu huỳnh nguyên tố được liên kết với nguyên tố được liệt kê. Tốt hơn, nếu M là Li hoặc P, và tốt hơn nữa là Li.

X là nguyên tố halogen được chọn từ nhóm bao gồm F, Cl, Br và I.

Ngoài ra, l là số nguyên bằng 1 hoặc 2 và m là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 10. Khi m là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 10,

nghĩa là khi có nhiều X thì X có thể là giống nhau hoặc khác nhau. Ví dụ, trong trường hợp của SiBrCl_3 được đề cập dưới đây, m là 4, và X là các nguyên tố khác nhau, tức là Br và Cl.

Ví dụ về hợp chất halogen có công thức nêu trên bao gồm natri halogenua như NaI, NaF, NaCl, và NaBr; lithi halogenua như LiF, LiCl, LiBr, và LiI; bo halogenua như BCl_3 , BBr_3 , và BI_3 ; nhôm halogenua như AlF_3 , AlBr_3 , AlI_3 , và AlCl_3 ; silic halogenua như SiF_4 , SiCl_4 , SiCl_3 , Si_2Cl_6 , SiBr_4 , SiBrCl_3 , SiBr_2Cl_2 , và SiI_4 ; phospho halogenua như PF_3 , PF_5 , PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , PSCl_3 , PBr_3 , PSBr_3 , PBr_5 , POBr_3 , PI_3 , PSI_3 , P_2Cl_4 , và P_2I_4 ; lưu huỳnh halogenua như SF_2 , SF_4 , SF_6 , S_2F_{10} , SCl_2 , S_2Cl_2 , và S_2Br_2 ; germani halogenua như GeF_4 , GeCl_4 , GeBr_4 , GeI_4 , GeF_2 , GeCl_2 , GeBr_2 , và GeI_2 ; asen halogenua như AsF_3 , AsCl_3 , AsBr_3 , AsI_3 , và AsF_5 ; selen halogenua như SeF_4 , SeF_6 , SeCl_2 , SeCl_4 , Se_2Br_2 , và SeBr_4 ; thiếc halogenua như SnF_4 , SnCl_4 , SnBr_4 , SnI_4 , SnF_2 , SnCl_2 , SnBr_2 , và SnI_2 ; antimon halogenua như SbF_3 , SbCl_3 , SbBr_3 , SbI_3 , SbF_5 , và SbCl_5 ; telur halogenua như TeF_4 , Te_2F_{10} , TeF_6 , TeCl_2 , TeCl_4 , TeBr_2 , TeBr_4 , và TeI_4 ; chì halogenua như PbF_4 , PbCl_4 , PbF_2 , PbCl_2 , PbBr_2 , và PbI_2 ; bismut halogenua như BiF_3 , BiCl_3 , BiBr_3 , và BiI_3 .

Trong số này, lithi halogenua hoặc phospho halogenua được ưu tiên hơn, và LiCl, LiBr, LiI hoặc PBr_3 được ưu tiên hơn, LiCl, LiBr hoặc LiI vẫn được ưu tiên hơn và LiCl hoặc LiBr được đặc biệt ưu tiên hơn.

Có thể sử dụng một trong số các loại hợp chất halogen được mô tả trên đây hoặc sử dụng hỗn hợp của hai hoặc nhiều hợp chất này.

Cũng có thể sử dụng đơn chất duy nhất halogen duy nhất như clo (Cl_2) và brom (Br_2).

Ví dụ, khi nguyên tố halogen là Cl và Br, tốt hơn là nguyên liệu thô thỏa mãn thành phần có công thức (1) sau:



Trong công thức (1) này, a, b, c1 và c2 thỏa mãn các công thức (A) đến (C) sau:

$$5,0 \leq a \leq 6,5 \cdots (A)$$

$$6,1 \leq a+c_1+c_2 \leq 7,5 \dots (B)$$

$$0,5 \leq a-b \leq 1,5 \dots (C)$$

Trong công thức này, $b > 0$ và $c_1+c_2 > 1,0$.

Trong công thức (A) nêu trên, tốt hơn là $5,1 \leq a \leq 6,4$, và tốt hơn nữa là $5,2 \leq a \leq 6,3$.

Trong công thức (B) nêu trên, tốt hơn là $6,2 \leq a+c_1+c_2 \leq 7,4$, và tốt hơn nữa là $6,3 \leq a+c_1+c_2 \leq 7,3$.

Trong công thức (C) nêu trên, tốt hơn là $0,6 \leq a-b \leq 1,3$, tốt hơn nữa là $0,7 \leq a-b \leq 1,3$.

Theo sáng chế, tỷ lệ mol và thành phần của mỗi nguyên tố trong chất điện phân rắn kiểu argyrodit được suy ra từ tỷ lệ trộn của các nguyên liệu thô đã được cân. Theo sáng chế, tỷ lệ mol trong nguyên liệu thô và tỷ lệ mol của chất điện phân rắn kiểu argyrodit là sản phẩm về cơ bản là bằng nhau. Trong phương pháp sản xuất theo khía cạnh này, vì độ lệch thành phần trong quá trình sản xuất có thể được ngăn chặn, nên độ lệch giữa tỷ lệ mol của mỗi nguyên tố của nguyên liệu thô và tỷ lệ mol của chất điện phân rắn kiểu argyrodit là nhỏ.

Tỷ lệ mol và thành phần của mỗi nguyên tố trong chất điện phân rắn kiểu argyrodit có thể được đo bằng phép đo phổ phát xạ ICP.

Hợp chất nêu trên và chất đơn giản có thể được sử dụng mà không có giới hạn cụ thể bất kỳ miễn là chúng được sản xuất và bán công nghiệp. Tốt hơn là, hợp chất và chất đơn giản có độ tinh khiết cao.

Trong phương pháp sản xuất theo khía cạnh này, nguyên liệu thô chứa phospho nguyên tố được trộn với công suất tích hợp là 0,5 kwh/kg hoặc cao hơn để thu được tiền chất. Theo một phương án, tốt hơn là tạo ra thủy tinh $P_2S_6^{4-}$ bằng cách trộn vừa đủ nguyên liệu thô chứa nhiều hợp chất hoặc đơn chất duy nhất. Như được mô tả trong Tài liệu sáng chế 4, tinh thể $P_2S_6^{4-}$ có độ dẫn ion thấp hơn đáng kể so với thủy tinh $P_2S_6^{4-}$. Do đó, thường không mong muốn chứa thủy tinh $P_2S_6^{4-}$ làm tiền chất cho chất điện phân rắn kết tinh. Tuy nhiên, theo khía cạnh này, bằng cách phản ứng nguyên liệu đến

mức tạo ra thủy tinh $P_2S_6^{4-}$, có thể thu được chất điện phân rắn kiểu argyrodit với độ dẫn ion cao bằng cách xử lý bằng nhiệt tiếp theo.

Việc trộn nguyên liệu được thực hiện để phản ứng thủy tinh hóa xảy ra bằng cách tác dụng ứng suất cơ học lên nguyên liệu. Khi trộn nguyên liệu không đủ, độ dẫn ion của chất điện phân rắn kiểu argyrodit thu được cuối cùng không được cải thiện đủ. Ở đây, "tác dụng ứng suất cơ học" là tác dụng một cách cơ học ứng suất cắt, lực tác động hoặc dạng tác dụng tương tự. Ví dụ về các phương tiện để tác dụng ứng suất cơ học bao gồm máy nghiền bột như máy nghiền bi, máy nghiền hạt, máy nghiền rung và máy cán và máy nhào, hoặc các dạng máy tương tự. Khi tác dụng ứng suất cơ học, vật liệu thô có thể bị nóng lên để tăng tốc phản ứng.

Việc chứa thủy tinh $P_2S_6^{4-}$ trong tiền chất có thể được xác minh, ví dụ, bằng cách có mặt hoặc không có mặt các đỉnh thu được từ thủy tinh $P_2S_6^{4-}$ quan sát được trong phép đo ^{31}P -NMR rắn. Đỉnh cao nhất thu được từ thủy tinh $P_2S_6^{4-}$ quan sát được ở trong khoảng từ 102 đến 108 ppm của phổ ^{31}P -NMR rắn.

Nếu không thể xác định liệu một đỉnh tồn tại ở vị trí xác định trước từ phổ ^{31}P -NMR rắn, phổ ^{31}P -NMR rắn được phân tách đỉnh bằng phương pháp bình phương nhỏ nhất phi tuyến tính và xác nhận liệu đỉnh có tồn tại ở vị trí xác định trước hay không.

Để xác định các đỉnh tách biệt, ví dụ, có thể tham khảo H. Eckert, Z. Zhang, và H. Kennedy, Chem. Mater. See Vol 2, No. 3, 273 (1990).

Trong phương pháp sản xuất theo khía cạnh này, trong phép đo ^{31}P -NMR rắn của tiền chất, tốt nhất là cường độ đỉnh lớn nhất của các đỉnh quan sát được trong khoảng từ 30 đến 60 ppm nhỏ hơn cường độ đỉnh của thủy tinh $P_2S_6^{4-}$. Như vậy, nguyên liệu được trộn và phản ứng vừa đủ, có thể khẳng định rằng thủy tinh $P_2S_6^{4-}$ được tạo ra trong tiền chất. Do đó, độ dẫn ion của chất điện phân rắn kiểu argyrodit thu được cuối cùng được cải thiện hơn nữa. Các đỉnh quan sát được trong khoảng từ 30 đến 60 ppm được coi là có nguồn gốc từ nguyên liệu thô chưa phản ứng.

Ngoài thủy tinh $P_2S_6^{4-}$, tiền chất cũng có thể chứa thủy tinh $P_2S_7^{4-}$ hoặc thủy tinh PS_4^{3-} . Việc chứa thủy tinh $P_2S_7^{4-}$ hoặc thủy tinh PS_4^{3-} trong tiền chất có thể được xác minh, ví dụ, bằng cách có mặt hoặc không có mặt các đỉnh thu được từ mỗi kính quan sát được trong phép đo ^{31}P -NMR rắn. Đỉnh cao nhất thu được từ thủy tinh $P_2S_7^{4-}$ được quan sát ở khoảng 91,4 ppm của phổ ^{31}P -NMR rắn. Đỉnh cao nhất bắt nguồn từ thủy tinh PS_4^{3-} được quan sát ở khoảng 82,5 đến 84,5 ppm. Thủy tinh được tạo ra có thể bị kết tinh bởi nhiệt nếu vật liệu thô bị nung nóng trong quá trình tác dụng ứng suất cơ học. Trong trường hợp này, ví dụ, thủy tinh đã được tạo ra có thể chứa tinh thể PS_4^{3-} . Đỉnh cao nhất bắt nguồn từ tinh thể PS_4^{3-} được quan sát trong khoảng từ 86 đến 87 ppm.

Hơn nữa, trong số các đỉnh quan sát được trong khoảng từ 30 đến 120 ppm ở phép đo ^{31}P -NMR rắn của tiền chất, tốt hơn là cường độ đỉnh của thủy tinh $P_2S_6^{4-}$ hoặc thủy tinh PS_4^{3-} là lớn nhất. Do đó, có thể khẳng định rằng tỷ lệ của thủy tinh $P_2S_6^{4-}$ hoặc thủy tinh PS_4^{3-} trong tiền chất là cao. Do đó, độ dẫn ion của chất điện phân rắn kiểu argyrodit thu được cuối cùng được cải thiện hơn nữa. Nếu nguyên liệu thô bị nung nóng trong quá trình tác dụng ứng suất cơ học, thì tốt hơn là cường độ đỉnh của thủy tinh $P_2S_6^{4-}$, thủy tinh PS_4^{3-} hoặc tinh thể PS_4^{3-} là đỉnh lớn nhất trong số các đỉnh quan sát được trong khoảng từ 30 đến 120 ppm ở phép đo ^{31}P -NMR rắn của tiền chất.

Theo sáng chế, "cường độ đỉnh" có nghĩa là khoảng cách (chiều cao) từ đường cơ sở đến đỉnh cao nhất của phổ NMR thu được bằng phép đo ^{31}P -NMR rắn.

Việc xác nhận sự tạo ra tiền chất có thể bằng tỷ lệ hao hụt khối lượng trong phép đo nhiệt khối lượng thay vì phép đo ^{31}P -NMR rắn. Tỷ lệ hao hụt khối lượng cao cho thấy rằng quá trình thủy tinh hóa nguyên liệu thô là không đủ và độ dẫn ion của chất điện phân rắn kiểu argyrodit tạo ra có xu hướng thấp. Theo khía cạnh này, tốt hơn là tỷ lệ hao hụt khối lượng của tiền chất ở 600°C là 1,5% hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 1,0% hoặc thấp hơn.

Điều kiện trộn của nguyên liệu thô cần được thiết lập thích hợp tùy

thuộc vào thiết bị được sử dụng để trộn. Ví dụ, khi sử dụng máy nghiền bi hành tinh, bằng cách điều chỉnh phương tiện nghiền, tốc độ quay, thời gian xử lý và nhiệt độ xử lý hoặc các yếu tố tương tự, lượng năng lượng cung cấp cho nguyên liệu thô (công suất tích hợp: kwh/kg) có thể được kiểm soát. Công suất tích hợp là 0,5 kwh/kg hoặc cao hơn và tốt hơn là 1,0 kwh/kg hoặc cao hơn. Hơn nữa, công suất tích hợp là, ví dụ, 20 kwh/kg hoặc thấp hơn, tốt hơn là 10 kwh/kg hoặc thấp hơn.

Trong trường hợp đã biết mức tiêu thụ điện năng, thì công suất tích hợp có thể thu được bằng cách chia lượng điện năng cho khối lượng của mẫu. Lượng điện năng có thể thu được bằng cách trừ đi công suất điện khi máy nghiền bi quay mà không nạp liệu mẫu từ nguồn điện trong quá trình vận hành máy nghiền bi. Trong trường hợp chưa biết mức tiêu thụ điện năng, thì động năng được tính trên giả thiết rằng động năng thu được từ bán kính vòng quay, số vòng quay, tỷ số vòng quay tự lực, khối lượng và số bóng, v.v. . của máy nghiền bi được áp dụng cho mẫu.

Năng lượng cung cấp cho nguyên liệu thô (công suất: kW/kg) cần được thiết lập một cách thích hợp có xem xét đến thiết bị xử lý và thời gian xử lý. Tốt hơn là, năng lượng là 0,1 kW/kg hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là 0,3 kW/kg hoặc cao hơn. Hơn nữa, tốt hơn là năng lượng là 7 kW/kg hoặc thấp hơn, và tốt hơn nữa là 10 kW/kg hoặc thấp hơn.

Thời gian xử lý càng ngắn càng được ưu tiên và thời gian xử lý thường là 10 phút hoặc cao hơn và 10 giờ hoặc thấp hơn.

Chất điện phân rắn kiểu argyrodite được sản xuất bằng cách xử lý bằng nhiệt và kết tinh tiền chất thu được bằng cách trộn nguyên liệu. Nhiệt độ xử lý bằng nhiệt nằm trong khoảng từ 350 đến 500°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 360 đến 500°C, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 380 đến 450°C.

Thời gian xử lý được điều chỉnh bằng nhiệt độ, và thường là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 12 giờ, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 8 giờ.

Khí quyển của bước xử lý bằng nhiệt không bị giới hạn đặc biệt, và tốt hơn là trong điều kiện áp suất khí quyển và khí trơ như nitơ và argon.

Có thể khẳng định thực tế rằng chất điện phân rắn thu được ở khía cạnh này là chất điện phân rắn kiểu argyrodit, ví dụ, bằng cách có các đỉnh nhiễu xạ ở $2\theta = 25,2 \pm 0,5$ độ và $29,7 \pm 0,5$ độ trong phép đo nhiễu xạ bột tia X bằng tia $\text{CuK}\alpha$. . Các đỉnh nhiễu xạ này là các đỉnh có nguồn gốc từ cấu trúc tinh thể kiểu argyrodit.

Các đỉnh nhiễu xạ của cấu trúc tinh thể kiểu argyrodit có thể xuất hiện, ví dụ, ở $2\theta = 15,3 \pm 0,5^\circ$, $17,7 \pm 0,5^\circ$, $31,1 \pm 0,5^\circ$, $44,9 \pm 0,5^\circ$ và $47,7 \pm 0,5^\circ$. Chất điện phân rắn thu được theo khía cạnh này có thể có các đỉnh này.

Chất điện phân rắn thu được trong khía cạnh này chứa nguyên tố lithi, nguyên tố phospho và nguyên tố lưu huỳnh, và nguyên tố halogen tùy chọn. Ngoài các nguyên tố này, có thể chứa các nguyên tố như Si, Ge, Sn, Pb, B, Al, Ga, As, Sb và Bi. Hơn nữa, một nguyên tố chalcogen (oxy (O), selen (Se), telur (Te), hoặc tương tự) có thể được chứa. Theo khía cạnh này, tốt nhất là nguyên tố lithi, nguyên tố phospho, nguyên tố lưu huỳnh và ít nhất nguyên tố halogen của clo và brom.

Theo khía cạnh này, chất điện phân rắn kiểu argyrodit có độ dẫn ion cao có thể thu được ngay cả khi diphospho pentasulfua không được sử dụng làm nguyên liệu. Ví dụ, có thể thu được chất điện phân rắn kiểu argyrodit có độ dẫn ion từ 9 mS/cm hoặc cao hơn hoặc 11 mS/cm hoặc cao hơn. Chất điện phân rắn kiểu argyrodit thu được theo khía cạnh này thích hợp làm vật liệu để cấu thành pin lithi-ion, chẳng hạn như lớp điện phân rắn.

Một khía cạnh khác của sáng chế bao gồm các bước trộn nguyên liệu thô chứa nguyên tố phospho để thu được tiền chất chứa thủy tinh $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ và xử lý bằng nhiệt tiền chất thu được ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350 đến 500°C. Phương pháp này giống như phương pháp được mô tả ở trên, chỉ khác là thu được tiền chất chứa thủy tinh $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$. Ví dụ, tiền chất thủy tinh $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ thu được bằng cách trộn đủ nguyên liệu thô theo cách giống như

phương pháp sản xuất của khía cạnh được mô tả ở trên.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế này được mô tả chi tiết hơn dưới đây bằng các Ví dụ. Phương pháp đánh giá như sau.

(1) Đo độ dẫn ion

Chất điện phân rắn được chuẩn bị trong mỗi Ví dụ nạp đầy vào máy đúc viên nén và áp suất là 407 MPa (giá trị chỉ báo nén 22 MPa) được tác động bằng cách sử dụng máy ép mini để thu được thân đã được đúc. Cacbon được đặt trên cả hai mặt của thân đã được đúc dưới dạng điện cực và áp suất được tác động lại bởi máy đúc viên nén, nhờ đó tạo ra thân đã được đúc dùng để đo lường (đường kính: khoảng 10 mm, độ dày: 0,1 đến 0,2 cm). Độ dẫn ion của thân đã được đúc này được đo bằng phép đo trở kháng AC. Giá trị của độ dẫn ion được chấp nhận giá trị ở 25°C.

(2) Phép đo ^{31}P -NMR rắn

· Cường độ đỉnh

Khoảng 60 mg mẫu bột được nạp vào ống mẫu NMR và phổ ^{31}P -NMR rắn thu được bằng cách sử dụng thiết bị và các điều kiện được mô tả dưới đây.

Thiết bị: ECZ400R (do JEOL Ltd. sản xuất)

Hạt nhân quan sát: ^{31}P

Tần số quan sát: 161,944 MHz

Nhiệt độ đo: Nhiệt độ trong phòng

Chuỗi xung: Xung đơn (sử dụng xung 90°)

Độ rộng xung 90° : 3,8 μ

Thời gian chờ sau khi đo FID cho đến khi áp dụng xung tiếp theo: 300 giây

Tốc độ quay của góc quay ma thuật: 12 kHz

Số lần tích hợp: 16 lần

Khoảng đo: 250 ppm đến -150 ppm

Dịch chuyển hóa học: thu được bằng cách sử dụng $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ làm chất

tham chiếu bên ngoài (Dịch chuyển hóa học 1,33 ppm).

Chiều cao từ đường nền của mỗi đỉnh quan sát được trong phổ ^{31}P -NMR rắn thu được được lấy làm cường độ đỉnh.

- Tách đỉnh

Khi thực hiện tách đỉnh, phổ ^{31}P -NMR rắn thu được được phân tích bằng cách sử dụng phần mềm "FT-NMR" (phần mềm có trong phiên bản sửa đổi (phiên bản thứ hai) của "Xử lý dữ liệu của FT-NMR của PC" (SANKYO SHUPPAN Co.,Ltd.)) để xác định các đỉnh phân tách.

Phần mềm tính toán các đỉnh đã được tách, giá trị tính toán của tín hiệu NMR và tổng bình phương còn lại R2 từ tín hiệu NMR bằng cách sử dụng phương pháp bình phương phi tuyến tính nhỏ nhất. Việc tách đỉnh được hoàn thành khi tổng bình phương còn lại R2 trong khoảng phân tích của giá trị thử nghiệm và giá trị tính toán là 0,007 hoặc nhỏ hơn và số đỉnh đã được tách nhỏ nhất thu được khi độ cao đỉnh lớn nhất là 1.

(3) Phép đo nhiệt trọng

Phép đo nhiệt trọng được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị đo nhiệt trọng-nhiệt vi sai (TGA/DSC1, do Mettler-Toledo International Inc. sản xuất) ở nhiệt độ trong phòng (20°C) đến 600°C trong môi trường nitơ khô ở tốc độ tăng của nhiệt độ là 10°C/phút. Mẫu là khoảng 20 mg. Đo tỷ lệ hao hụt khối lượng ở 600°C so với khối lượng ở nhiệt độ trong phòng.

(4) Phép đo nhiễu xạ tia X (XRD)

Một viên tròn có đường kính 10 mm và cao 0,1 đến 0,3 cm được đúc từ chất điện phân rắn được tạo ra trong mỗi ví dụ để lấy mẫu. Mẫu này được đo mà không tiếp xúc với không khí bằng cách sử dụng giá đỡ XRD kín khí. Vị trí 2 θ của đỉnh nhiễu xạ được xác định bằng phương pháp xentroit sử dụng chương trình phân tích XRD JADE.

Phép đo được thực hiện trong các điều kiện sau đây bằng cách sử dụng máy đo nhiễu xạ bột tia X trên mẫu bột SmartLab do Rigaku Corporation sản xuất.

Điện áp ống: 45 kV

Dòng điện ống: 200 mA

Bước sóng tia X: tia Cu-K α (1,5418 Å)

Hệ thống quang học: Hệ thống chùm tia song song

Cấu hình khe: khe năng lượng mặt trời 5°, khe tới: 1 mm, khe nhận ánh sáng: 1 mm

Máy dò: Máy đếm nhấp nháy

Khoảng đo: $2\theta = 10$ đến 60 độ

Chiều rộng bước, tốc độ quét: 0,02 độ, 1 độ/phút

Ví dụ sản xuất 1

(Sản xuất lithi sulfua (Li₂S))

Trong bình phân tách dung tích 500 mL được trang bị máy khuấy, 200 g LiOH anhydrua khô (do Honjo Chemical Co., Ltd. sản xuất) được đưa vào trong điều kiện khí trơ. Nhiệt độ được nâng lên trong điều kiện dòng nitơ, và nhiệt độ bên trong được duy trì ở 200°C. Khí nitơ được chuyển sang khí hydro sulfua (Công ty TNHH Sumitomo Seika) với tốc độ dòng 500 mL/phút, và LiOH anhydrua và hydro sulfua đã được phản ứng.

Hơi ẩm tạo ra từ phản ứng được ngưng tụ bằng thiết bị ngưng tụ và được thu lại. Phản ứng được thực hiện trong 6 giờ, lúc đó đã thu hồi được 144 mL nước. Phản ứng được tiếp tục trong 3 giờ nữa, nhưng không quan sát thấy sự tạo hơi ẩm. Bột sản phẩm được thu gom và đo độ tinh khiết và XRD. Kết quả là độ tinh khiết là 98,5% và kiểu đỉnh của Li₂S được xác nhận bằng XRD.

Ví dụ 1

(1) Điều chế tiền chất

Lithi sulfua được sản xuất trong Ví dụ sản xuất 1 (độ tinh khiết 98,5%), phospho đỏ (do Kojundo Chemical Lab. Co., Ltd. sản xuất), lưu huỳnh (do Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), lithi clorua (do Sigma-Aldrich Co. sản xuất), LLC, độ tinh khiết 99%) và lithi bromua (do Sigma-Aldrich Co. LLC sản xuất, độ tinh khiết 99%) được sử dụng làm nguyên liệu (sau đây, trong tất cả các Ví dụ, độ tinh khiết của các nguyên liệu ban đầu

tương ứng là như nhau). Hợp chất nêu trên và chất đơn giản được trộn sao cho thành phần của toàn bộ nguyên liệu thô trở thành $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Br}_{0.6}\text{Cl}_{1.0}$. Cụ thể, 0,447 g lithi sulfua, 0,159 g phospho đỏ, 0,411 g lưu huỳnh, 0,217 g lithi clorua và 0,267 g lithi bromua được trộn.

Nguyên liệu thô và mười quả bóng ziricon oxit có đường kính 10 mm được đặt trong lọ ziricon oxit (45 mL) của máy nghiền bi quay hành tinh (Mẫu số LP-M2H, do Ito Seisakusho Co., Ltd sản xuất) và được đóng kín hoàn toàn. Bên trong lọ này là khí quyển argon. Tiền chất thu được bằng cách xử lý nguyên liệu thô ở tốc độ 300 vòng/phút trong máy nghiền bi ở nhiệt độ trong phòng trong 1 giờ (công suất tích hợp: 1,0 kwh/kg). Công suất tác dụng lên mẫu được tính toán với giả thiết rằng động năng của quả bóng được tác dụng lên mẫu.

Phổ ^{31}P -NMR rắn của tiền chất thu được được thể hiện trong Fig. 1. Đỉnh của thủy tinh $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$, thủy tinh $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$, thủy tinh PS_4^{3-} , và đã quan sát thấy một đỉnh không được gán (51 ppm). Cường độ đỉnh của đỉnh được gán cho thủy tinh $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ được xác nhận là lớn hơn cường độ đỉnh tối đa của các đỉnh chưa được gán quan sát được trong khoảng từ 30 đến 60 ppm. Trong số các đỉnh quan sát được trong khoảng từ 30 đến 120 ppm, đỉnh lớn nhất là đỉnh của thủy tinh PS_4^{3-} .

Tỷ lệ hao hụt khối lượng của tiền chất là 1,0%.

(2) Kết tinh

Khoảng 1,5 g bột tiền chất ở trên được đóng gói trong ống Tamman (PT2, do Tokyo Glass Instruments Co., Ltd. sản xuất) trong hộp găng tay trong điều kiện môi trường argon, và phần mở của ống Tamman được đóng lại bằng sợi thạch anh, và được đậy kín bằng đồ chứa kín được làm bằng SUS để không khí không lọt vào. Sau đó, đồ chứa kín này được đặt trong lò điện (FUW243PA, do Advantech Toyo Kaisha, Ltd. sản xuất) và xử lý bằng nhiệt. Cụ thể, nhiệt độ được tăng từ nhiệt độ trong phòng lên 430°C ở $2,5^\circ\text{C}/\text{phút}$ (tăng lên 430°C trong 3 giờ) và giữ ở 430°C trong 8 giờ. Sau đó, đồ chứa kín này được làm lạnh từ từ để thu được chất điện phân rắn kiểu

argyrodit.

Độ dẫn ion (σ) của chất điện phân rắn là 9,5 mS/cm.

Mẫu XRD của chất điện phân rắn kiểu argyrodit thu được ở Ví dụ 1 được thể hiện trên Fig. 2. Các đỉnh bắt nguồn từ cấu trúc tinh thể kiểu argyrodit được quan sát trong mẫu XRD.

Ví dụ 2

Tiền chất được điều chế và kết tinh để thu được chất điện phân rắn kiểu argyrodit theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, chỉ khác là thời gian xử lý bằng máy nghiền bi được đặt thành 4 giờ (công suất tích hợp: 4,0 kwh/kg).

Phổ ^{31}P -NMR rắn của tiền chất được thể hiện trên Fig. 1. Các đỉnh của thủy tinh $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$, thủy tinh $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$, và thủy tinh PS_4^{3-} được quan sát. Không quan sát được các đỉnh chưa được gán trong khoảng từ 30 đến 60 ppm. Trong số các đỉnh quan sát được trong khoảng từ 30 đến 120 ppm, đỉnh lớn nhất là đỉnh của thủy tinh PS_4^{3-} . Tỷ lệ hao hụt khối lượng của tiền chất là 0,9%.

Độ dẫn ion (σ) của chất điện phân rắn là 11,2 mS/cm.

Mẫu XRD của chất điện phân rắn kiểu argyrodit thu được ở Ví dụ 2 được thể hiện trên Fig. 3. Các đỉnh bắt nguồn từ cấu trúc tinh thể kiểu argyrodit được quan sát thấy trong mẫu XRD.

Ví dụ so sánh 1

Tiền chất được điều chế và kết tinh để thu được chất điện phân rắn theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, chỉ khác là thời gian xử lý bằng máy nghiền bi được đặt thành 6 phút (công suất tích hợp: 0,1 kwh/kg).

Phổ ^{31}P -NMR rắn của tiền chất được thể hiện trên Fig. 1. Các đỉnh của thủy tinh $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$, thủy tinh PS_4^{3-} , và quan sát được đỉnh chưa được gán (51 ppm). Không quan sát được các đỉnh được gán cho thủy tinh $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$.

Tỷ lệ hao hụt khối lượng của tiền chất là 3,0%.

Độ dẫn ion (σ) của chất điện phân rắn là 7,3 mS/cm. Kết quả của phép đo XRD là quan sát được các đỉnh thu được từ cấu trúc tinh thể kiểu argyrodit.

Ví dụ so sánh 2

Nguyên liệu thô được trộn theo cách tương tự như trong Ví dụ 1 được trộn trong 10 phút trong cối mã não mà không cần xử lý bằng máy nghiền bi. Phổ ^{31}P -NMR rắn của nguyên liệu thô sau khi trộn được thể hiện trên Fig. 4. Đã quan sát được các đỉnh không dầu (35,2 ppm, 86,8 ppm). Không quan sát được các đỉnh được gán cho thủy tinh $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$. Tỷ lệ hao hụt khối lượng của nguyên liệu thô là 4,0%.

Ví dụ 3

Tiền chất được điều chế và kết tinh để thu được chất điện phân rắn theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, chỉ khác là việc nhiệt độ xử lý của máy nghiền bi được thay đổi từ nhiệt độ trong phòng đến 200°C.

Kết quả của phép đo ^{31}P -NMR rắn là không quan sát được các đỉnh không dầu trong khoảng từ 30 đến 60 ppm và quan sát được các đỉnh của thủy tinh $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ và tinh thể PS_4^{3-} . Trong số các đỉnh quan sát được trong khoảng từ 30 đến 120 ppm, đỉnh lớn nhất là đỉnh của tinh thể PS_4^{3-} . Tỷ lệ hao hụt khối lượng của tiền chất là 0,7%.

Độ dẫn ion của chất điện phân rắn là 11,0 mS/cm. Kết quả của phép đo XRD là quan sát được các đỉnh thu được từ cấu trúc tinh thể kiểu argyrodit.

Ví dụ 4

Tiền chất được điều chế và kết tinh để thu được chất rắn điện phân theo cách tương tự như trong Ví dụ 2, chỉ khác là phospho đỏ được đổi thành phospho vàng. Phospho vàng thu được như sau.

1 g phospho đỏ (độ tinh khiết: 99,999%, do Kojundo Chemical Lab. Co., Ltd. sản xuất) được đặt trong ống thạch anh bịt kín một mặt và bên trong được hút chân không bằng máy bơm quay để bịt kín mặt còn lại. Mặt bên của ống thạch anh chứa phospho đỏ được nung đến 430°C trong lò hình khuyên để làm thăng hoa phospho đỏ và cho phép nó ngưng tụ thành phospho vàng trên mặt này được giữ ở nhiệt độ trong phòng. Sau khi làm lạnh đủ, phospho vàng dạng sập được thu gom trong hộp đựng găng tay

trong điều kiện khí quyển argon.

Tỷ lệ hao hụt khối lượng của tiền chất thu được là 0,2%. Độ dẫn ion của chất điện phân rắn là 12,2 mS/cm. Các đỉnh có nguồn gốc từ cấu trúc tinh thể kiểu argyrodit được quan sát thấy trong XRD.

Mặc dù chỉ một số phương án được lấy làm ví dụ và/hoặc ví dụ của sáng chế này được mô tả chi tiết trên đây, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ dễ dàng hiểu rằng nhiều cải biến có thể thực hiện được trong các phương án và/hoặc ví dụ được ví dụ mà không tách rời khỏi nội dung và ưu điểm của sáng chế. Theo đó, tất cả các cải biến như vậy đều nằm trong phạm vi của sáng chế.

Các tài liệu được đề cập trong bản mô tả và bản mô tả của (các) đơn đăng ký sáng chế Nhật Bản mà đơn đăng ký sáng chế này xin hưởng quyền ưu tiên theo công ước Paris được đưa vào đây bằng cách viện dẫn toàn bộ.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn sulfua có cấu trúc tinh thể kiểu argyrodit bao gồm các bước:

trộn nguyên liệu thô chứa phospho nguyên tố với công suất tích hợp là 0,5 kwh/kg hoặc cao hơn, và

xử lý bằng nhiệt tiền chất thu được trong bước trộn ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350 đến 500°C, trong đó:

công suất tích hợp thu được bằng cách chia lượng tiêu thụ điện năng cho khối lượng của nguyên liệu thô đầu vào, và

lượng tiêu thụ điện năng thu được bằng cách lấy mức tiêu thụ điện năng của thiết bị trộn khi thiết bị trộn này được vận hành cùng với nguyên liệu thô đã được bổ sung vào trừ đi mức tiêu thụ điện năng của thiết bị trộn khi thiết bị trộn này được vận hành trong cùng điều kiện chỉ khác là thiết bị trộn này chưa được nạp nguyên liệu thô.

2. Phương pháp sản xuất theo điểm 1, trong đó bước trộn được thực hiện bằng cách tác dụng ứng suất cơ học lên nguyên liệu thô.

3. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó bước trộn được thực hiện bằng cách tác dụng cơ học ứng suất cắt hoặc lực tác động.

4. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó bước trộn được thực hiện bằng máy nghiền bi, máy nghiền hạt, máy nghiền rung hoặc máy cán.

5. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó bước trộn được thực hiện bằng cách làm nóng nguyên liệu thô.

6. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó công suất tích hợp là 1,0 kwh/kg hoặc cao hơn.
7. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó công suất tích hợp là 20 kwh/kg hoặc thấp hơn.
8. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó công suất tích hợp là 10 kwh/kg hoặc thấp hơn.
9. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó nguyên liệu thô được trộn với công suất tích hợp nằm trong khoảng từ 0,5 kwh/kg đến 20 kwh/kg.
10. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó năng lượng cung cấp cho nguyên liệu thô là 0,1 kW/kg hoặc cao hơn trong bước trộn.
11. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó năng lượng cung cấp cho nguyên liệu thô là 0,3 kW/kg hoặc cao hơn trong bước trộn.
12. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó năng lượng cung cấp cho nguyên liệu thô là 7 kW/kg hoặc thấp hơn trong bước trộn.
13. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó năng lượng cung cấp cho nguyên liệu thô là 10 kW/kg hoặc thấp hơn trong bước trộn.
14. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó thời gian xử lý trong bước trộn nằm trong khoảng từ 10 phút đến 10 giờ.
15. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó nguyên liệu thô còn bao

gồm lưu huỳnh nguyên tố.

16. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó nguyên liệu thô bao gồm nguyên tố lithi và nguyên tố halogen của ít nhất một trong số các nguyên tố clo và brom.

17. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó tiền chất bao gồm thủy tinh $P_2S_6^{4-}$.

18. Phương pháp sản xuất theo điểm 17, trong đó việc chứa thủy tinh $P_2S_6^{4-}$ trong tiền chất được xác minh bởi sự có mặt hoặc không có mặt các đỉnh thu được từ thủy tinh $P_2S_6^{4-}$ quan sát được trong phép đo ^{31}P -NMR rắn.

19. Phương pháp sản xuất theo điểm 17, trong đó trong phép đo ^{31}P -NMR rắn của tiền chất, cường độ đỉnh của các đỉnh quan sát được trong khoảng từ 30 đến 60 ppm nhỏ hơn cường độ đỉnh của thủy tinh $P_2S_6^{4-}$.

20. Phương pháp sản xuất theo điểm 17, trong đó tiền chất còn bao gồm thủy tinh $P_2S_7^{4-}$ hoặc thủy tinh PS_4^{3-} .

21. Phương pháp sản xuất theo điểm 20, trong đó trong phép đo ^{31}P -NMR rắn của tiền chất, cường độ đỉnh của thủy tinh $P_2S_6^{4-}$ hoặc thủy tinh PS_4^{3-} là cường độ lớn nhất trong số các đỉnh quan sát được trong khoảng từ 30 đến 120 ppm.

22. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó tiền chất còn bao gồm thủy tinh PS_4^{3-} .

23. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó trong phép đo ^{31}P -NMR rắn của tiền chất, cường độ đỉnh của thủy tinh $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$, thủy tinh PS_4^{3-} hoặc tinh thể PS_4^{3-} là cường độ lớn nhất trong số các đỉnh quan sát được trong khoảng từ 30 đến 120 ppm.

24. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó bước xử lý bằng nhiệt được thực hiện trong điều kiện áp suất khí quyển và trong môi trường trơ.

25. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó bước xử lý bằng nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 360 đến 500°C.

26. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó bước xử lý bằng nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 380 đến 450°C.

27. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó bước xử lý bằng nhiệt được thực hiện với thời gian nằm trong khoảng từ 0,5 giờ đến 12 giờ.

28. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó bước xử lý bằng nhiệt được thực hiện với thời gian nằm trong khoảng từ 1 giờ đến 8 giờ.

29. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chất điện phân rắn sulfua có cấu trúc tinh thể kiểu argyrodit được xác nhận bởi các đỉnh nhiễu xạ ở $2\theta = 25,2 \pm 0,5$ độ và $29,7 \pm 0,5$ độ trong phép đo nhiễu xạ bột tia X bằng tia $\text{CuK}\alpha$.

30. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn sulfua có cấu trúc tinh thể kiểu argyrodit bao gồm các bước:

trộn nguyên liệu thô chứa lithi sulfua, phospho đỏ, lưu huỳnh, lithi clorua

và lithi bromua với công suất tích hợp là 1,0 kwh/kg, và

xử lý bằng nhiệt tiền chất thu được trong bước trộn ở nhiệt độ 430°C, trong đó:

công suất tích hợp thu được bằng cách chia lượng tiêu thụ điện năng cho khối lượng của nguyên liệu thô đầu vào, và

lượng tiêu thụ điện năng thu được bằng cách lấy mức tiêu thụ điện năng của thiết bị trộn khi thiết bị trộn này được vận hành cùng với nguyên liệu thô đã được bổ sung vào trừ đi mức tiêu thụ điện năng của thiết bị trộn khi thiết bị trộn này được vận hành trong cùng điều kiện chỉ khác là thiết bị trộn này chưa được nạp nguyên liệu thô.

31. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn sulfua có cấu trúc tinh thể kiểu argyrodit bao gồm các bước:

trộn nguyên liệu thô chứa lithi sulfua, phospho đỏ, lưu huỳnh, lithi clorua và lithi bromua với công suất tích hợp là 4,0 kwh/kg, và

xử lý bằng nhiệt tiền chất thu được trong bước trộn ở nhiệt độ 430°C, trong đó:

công suất tích hợp thu được bằng cách chia lượng tiêu thụ điện năng cho khối lượng của nguyên liệu thô đầu vào, và

lượng tiêu thụ điện năng thu được bằng cách lấy mức tiêu thụ điện năng của thiết bị trộn khi thiết bị trộn này được vận hành cùng với nguyên liệu thô đã được bổ sung vào trừ đi mức tiêu thụ điện năng của thiết bị trộn khi thiết bị trộn này được vận hành trong cùng điều kiện chỉ khác là thiết bị trộn này chưa được nạp nguyên liệu thô.

32. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn sulfua có cấu trúc tinh thể kiểu argyrodit bao gồm các bước:

trộn nguyên liệu thô chứa lithi sulfua, phospho đỏ, lưu huỳnh, lithi clorua

và lithi bromua với công suất tích hợp là 1,0 kwh/kg ở nhiệt độ 200°C, và

xử lý bằng nhiệt tiền chất thu được trong bước trộn ở nhiệt độ 430°C, trong đó:

công suất tích hợp thu được bằng cách chia lượng tiêu thụ điện năng cho khối lượng của nguyên liệu thô đầu vào, và

lượng tiêu thụ điện năng thu được bằng cách lấy mức tiêu thụ điện năng của thiết bị trộn khi thiết bị trộn này được vận hành cùng với nguyên liệu thô đã được bổ sung vào trừ đi mức tiêu thụ điện năng của thiết bị trộn khi thiết bị trộn này được vận hành trong cùng điều kiện chỉ khác là thiết bị trộn này chưa được nạp nguyên liệu thô.

33. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn sulfua có cấu trúc tinh thể kiểu argyrodit bao gồm các bước:

trộn nguyên liệu thô chứa lithi sulfua, phospho vàng, lưu huỳnh, lithi clorua và lithi bromua với công suất tích hợp là 4,0 kwh/kg, và

xử lý bằng nhiệt tiền chất thu được trong bước trộn ở nhiệt độ 430°C, trong đó:

công suất tích hợp thu được bằng cách chia lượng tiêu thụ điện năng cho khối lượng của nguyên liệu thô đầu vào, và

lượng tiêu thụ điện năng thu được bằng cách lấy mức tiêu thụ điện năng của thiết bị trộn khi thiết bị trộn này được vận hành cùng với nguyên liệu thô đã được bổ sung vào trừ đi mức tiêu thụ điện năng của thiết bị trộn khi thiết bị trộn này được vận hành trong cùng điều kiện chỉ khác là thiết bị trộn này chưa được nạp nguyên liệu thô.

FIG.1

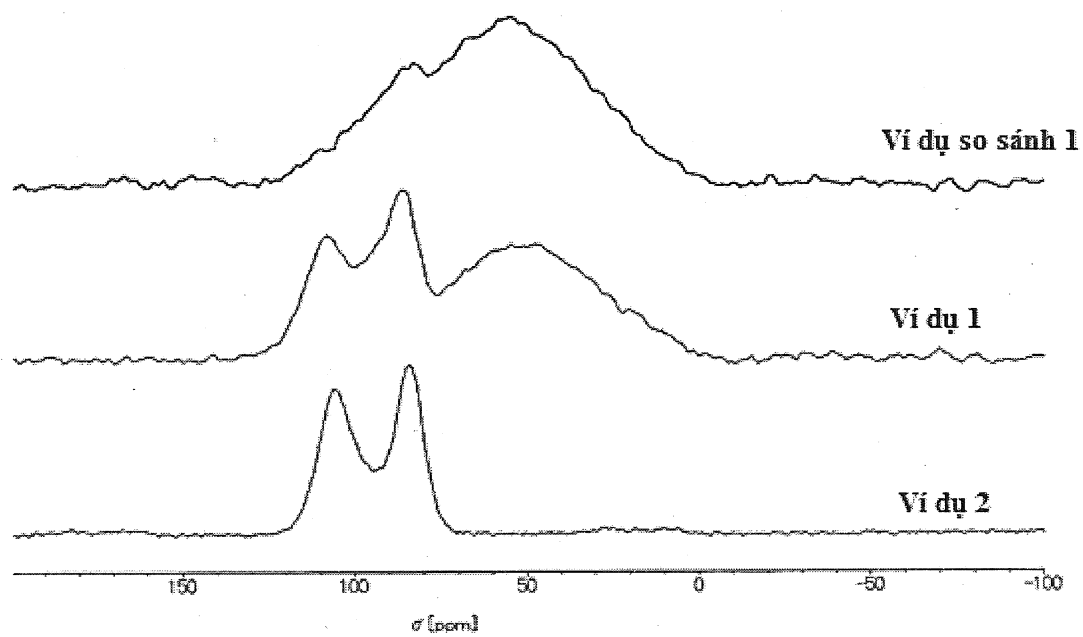


FIG.2

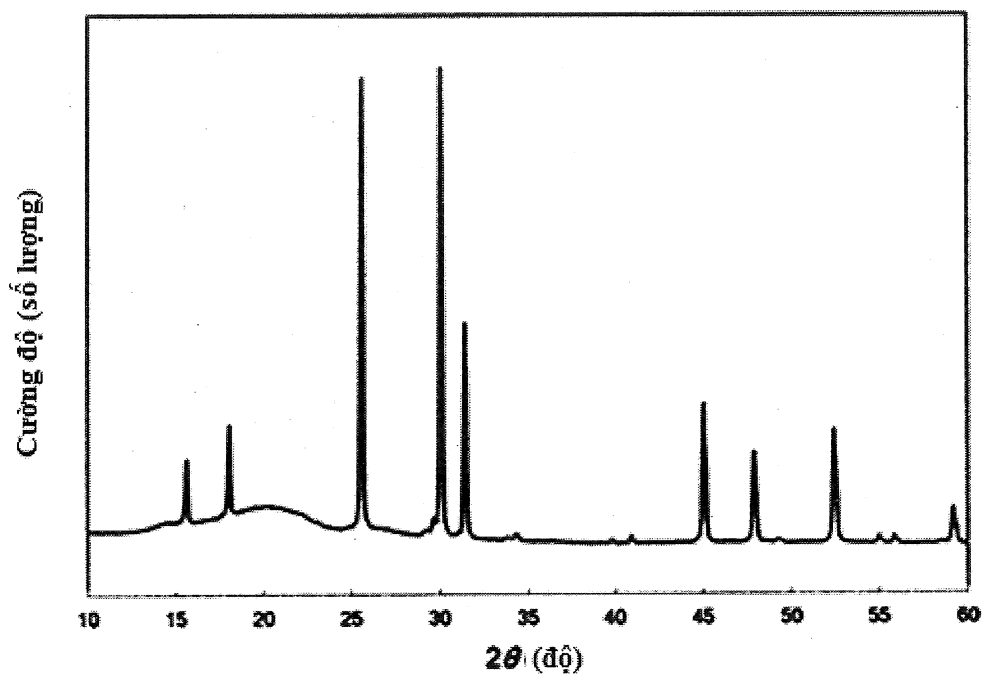


FIG. 3

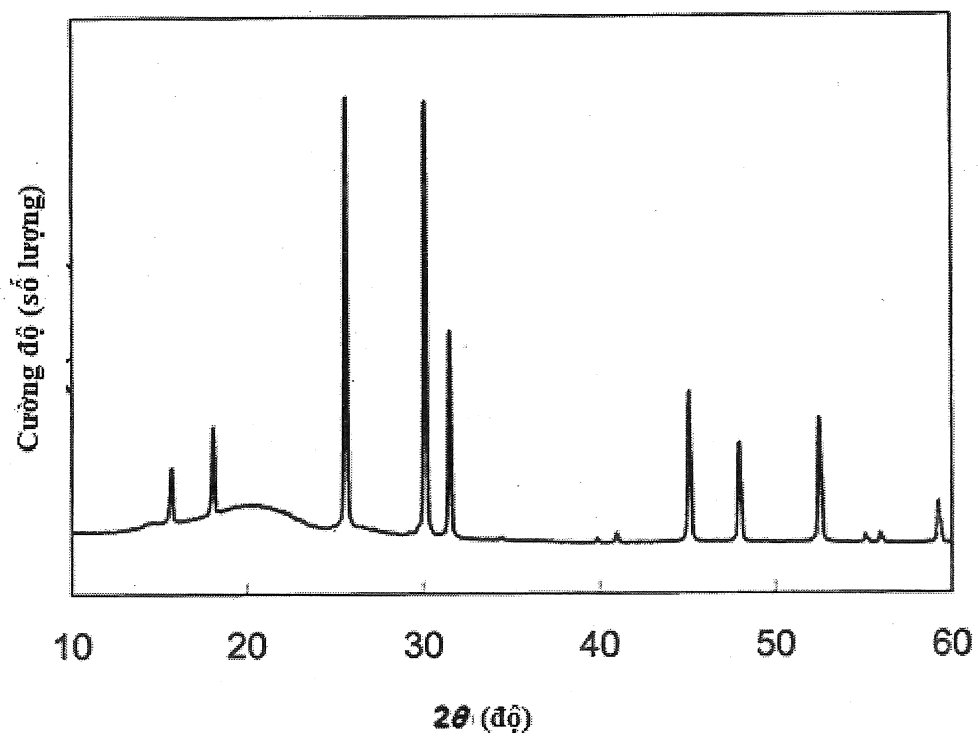


FIG. 4

