



(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)



1-0043428

(51)^{2010.01} H01M 10/0562; C01B 25/14; H01M
10/0525

(13) B

(21) 1-2021-00206

(22) 16/07/2019

(86) PCT/JP2019/027932 16/07/2019

(87) WO2020/017500 23/01/2020

(30) 2018-134421 17/07/2018 JP

(45) 25/02/2025 443

(43) 25/05/2021 398A

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

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

(72) KAMBARA, Takayoshi (JP); SENG, Minoru (JP); TAMURA, Hiroyuki (JP).

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CHẤT ĐIỆN PHÂN RẮN

(21) 1-2021-00206

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất chất điện phân rắn có các đỉnh ở $2\theta = 20,2^\circ \pm 0,5^\circ$ và $23,6^\circ \pm 0,5^\circ$ trong phép đo nhiễu xạ tia X bằng cách sử dụng tia $\text{CuK}\alpha$ và chứa nguyên tố lithi, nguyên tố phospho, nguyên tố lưu huỳnh, và nguyên tố halogen, phương pháp này bao gồm bước sử dụng các nguyên liệu thô chứa phospho vàng và hợp chất chứa nguyên tố lithi, nguyên tố lưu huỳnh, và nguyên tố halogen.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất chất điện phân rắn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong lĩnh vực pin rắn toàn bộ, cho đến nay, chất điện phân rắn đã được biết đến. Chẳng hạn, đã có báo cáo trong tài liệu sáng chế (patent literature, PTL) 1 rằng lithi sulfua và phospho sulfua được phản ứng để tạo ra thủy tinh sulfua và thủy tinh sulfua này được xử lý nhiệt để tạo ra chất điện phân gồm thủy tinh có độ dẫn ion cao (chẳng hạn, xem PTL 1). Ngoài ra, có báo cáo rằng chất điện phân gồm thủy tinh có độ dẫn ion cao có thể thu được bằng cách cho lithi halogenua, lithi sulfua, và phospho sulfua phản ứng để tạo ra thủy tinh sulfua và xử lý nhiệt thủy tinh sulfua (chẳng hạn, xem PTL 2). Chất điện phân gồm thủy tinh này là chất điện phân rắn có đỉnh nhiễu xạ của cấu trúc tinh thể tương tự với đỉnh nhiễu xạ của loại II vùng thio-LISICON trên cơ sở $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ (dưới đây đôi khi được gọi là “chất điện phân rắn RII”). Hơn nữa, PTL 3 mô tả thủy tinh điện phân sulfua rắn chứa LiI và chất dẫn ion gồm $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$, và mô tả rằng phospho nguyên tố (phospho đỏ) được sử dụng trong phần các ví dụ của nó. Ngoài ra, NPL 1 mô tả rằng, khi tổng hợp phospho pentasulfua trong công nghiệp, phospho vàng được phản ứng ở nhiệt độ cao (khoảng 490°C) và chất tạo ra được tinh chế bằng cách chưng cất ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 515 đến 520°C , rằng phospho pentasulfua dễ dàng bị biến chất do sự ảnh hưởng của hơi ẩm hoặc chất tương tự trong quá trình bảo quản và vận chuyển, và rằng phospho pentasulfua có sẵn trên thị trường bao gồm các sulfua bậc thấp (chẳng hạn, tetraphospho heptasulfua (P_4S_7) và tetraphospho nonasulfua (P_4S_9), và chất tương tự).

Tài liệu trích dẫn:

Tài liệu sáng chế:

PTL 1: JP 2005-228570 A

PTL 2: JP 2016-207354 A

PTL 3: JP 2014-035865 A

Tài liệu phi sáng chế:

NPL 1: “Organic Chemical Synthesis”, Tập 11, Số 3, trang 6-7, công bố năm 1953

Như được mô tả trong các PTL 1 và 2, phospho sulfua đã được sử dụng rộng rãi trong quá trình sản xuất các chất điện phân rắn. Trong số chúng, phospho pentasulfua (P_2S_5) được sử dụng rộng rãi do nó có sẵn trên thị trường và có được một cách dễ dàng. Tuy nhiên, như được mô tả trong NPL 1, đã biết rằng phospho pentasulfua có sẵn trên thị trường chứa các sulfua bậc thấp (chẳng hạn, tetraphospho heptasulfua (P_4S_7), tetraphospho nonasulfua (P_4S_9), và chất tương tự), và có lo ngại rằng hiệu suất của các chất điện phân rắn có thể giảm do các sulfua bậc thấp.

Ngoài ra, như trong PTL 3, việc sử dụng phospho nguyên tố (phospho đỏ) làm chất cung cấp phospho khác với phospho sulfua cũng đã được nghiên cứu, nhưng chất điện phân rắn thu được bị giới hạn ở thủy tinh sulfua có độ dẫn ion thấp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật:

Sáng chế được thực hiện khi xem xét các trường hợp như vậy, và mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất chất điện phân rắn RII bằng cách sử dụng nguyên liệu cung cấp nguyên tố phospho khác với phospho sulfua.

Giải pháp cho vấn đề:

Là kết quả của các nghiên cứu chuyên sâu để giải quyết các vấn đề nêu trên, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng các vấn đề này có thể được giải quyết bằng cách sử dụng phospho vàng làm nguyên liệu cung cấp nguyên tố phospho và thực hiện phản ứng.

Tác dụng có lợi của sáng chế:

Theo sáng chế, có thể đề xuất phương pháp sản xuất chất điện phân rắn có độ dẫn ion cao và ổn định.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là phổ phân tích tia X của chất điện phân rắn vô định hình thu được trong ví dụ 1.

Fig.2 là phổ phân tích tia X của chất điện phân rắn tinh thể thu được trong ví dụ 1.

Fig.3 là phổ phân tích tia X của chất điện phân rắn vô định hình thu được trong ví dụ so sánh 1.

Fig.4 là phổ phân tích tia X của chất điện phân rắn tinh thể thu được trong ví dụ so sánh 1.

Mô tả chi tiết sáng chế

Dưới đây, phương án của sáng chế (dưới đây, đôi khi được gọi là “phương án theo sáng chế”) sẽ được mô tả. Trong phần mô tả ở đây, các giá trị bằng số liên quan đến “hoặc lớn hơn”, “hoặc nhỏ hơn”, và “đến” trong phần mô tả các khoảng bằng số là các giá trị bằng số mà có thể được phối hợp tùy ý.

Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn theo phương án theo sáng chế tạo ra chất điện phân rắn có các đỉnh ở $2\theta = 20,2^\circ \pm 0,5^\circ$ và $23,6^\circ \pm 0,5^\circ$ trong phép đo nhiễu xạ tia X bằng cách sử dụng tia $\text{CuK}\alpha$ và chứa nguyên tố lithi, nguyên tố phospho, nguyên tố lưu huỳnh, và nguyên tố halogen, và phương pháp này bao gồm bước sử dụng các nguyên liệu thô chứa phospho vàng và hợp chất chứa nguyên tố lithi, nguyên tố lưu huỳnh, và nguyên tố halogen.

Phospho vàng

Trong phương pháp sản xuất của phương án theo sáng chế, cần thiết sử dụng phospho vàng làm nguyên liệu cung cấp nguyên tố phospho. Nếu phospho vàng không được sử dụng, không thể thu được chất điện phân rắn có độ dẫn ion cao và ổn định.

Phospho vàng là thể thù hình của phospho gồm các phân tử được biểu diễn bởi công thức phân tử P_4 , và còn được gọi là phospho trắng. Để làm phospho vàng, phospho trắng có sẵn trên thị trường bất kỳ có thể được sử dụng mà không có giới hạn cụ thể miễn là phospho vàng được tạo ra bằng cách sử

dụng, làm nguyên liệu thô, quặng phosphat chứa canxi phosphat làm thành phần chính, phospho đỏ, hoặc chất tương tự. Các ví dụ về phospho vàng bao gồm phospho vàng thô chứa các nguyên tố kim loại như antimon, sắt, kẽm, và arsen được chứa dưới dạng các tạp chất kim loại trong nguyên liệu thô như quặng phosphat với tổng lượng nhỏ hơn hoặc bằng khoảng 250ppm khối lượng, và phospho vàng có độ tinh khiết cao thu được bằng cách loại bỏ các tạp chất kim loại ra khỏi đó đến khoảng nhỏ hơn hoặc bằng 100ppm khối lượng, và trong phương án theo sáng chế, phospho vàng bất kỳ trong số chúng có thể được sử dụng. Từ quan điểm chất điện phân rắn thu được có độ dẫn ion cao và ổn định hơn, tốt hơn nếu lượng các tạp chất kim loại được chứa trong phospho vàng càng nhỏ càng tốt, và tốt hơn là phospho vàng tinh chế được sử dụng.

Trong phương án theo sáng chế, phospho đỏ (ngoại trừ phospho đỏ được chứa trong phospho vàng nêu trên), phospho đen, phospho tím, phân tử có hai nguyên tử của phospho (diphospho), hoặc loại tương tự, là thể thù hình của phospho, có thể được sử dụng phối hợp với phospho vàng để làm nguyên liệu cung cấp nguyên tố phospho. Tuy nhiên, từ quan điểm thu được chất điện phân rắn có độ dẫn ion cao và ổn định hơn, tốt hơn là không sử dụng thể thù hình khác nêu trên của phospho. Khi phospho vàng và thể thù hình khác của phospho được sử dụng phối hợp, tốt hơn nếu lượng thể thù hình khác của phospho cần được sử dụng so với 100 phần khối lượng của phospho vàng là nhỏ hơn hoặc bằng 30 phần khối lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 15 phần khối lượng, còn tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 5 phần khối lượng, ngay cả tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 3 phần khối lượng, và đặc biệt tốt hơn là 0 phần khối lượng của phospho vàng, nghĩa là, đặc biệt tốt hơn là không sử dụng thể thù hình khác của phospho. Như được mô tả ở trên, phospho vàng thu được bằng cách chuyển hóa một phần của phospho trắng thành phospho đỏ, và phospho vàng về cơ bản chứa phospho đỏ. Phospho đỏ được lấy ví dụ làm thể thù hình khác của phospho là phospho đỏ được sử dụng phối hợp với phospho vàng tách biệt với phospho đỏ được chứa trong phospho vàng.

Ngoài ra, trong phương án theo sáng chế, phospho sulfua như phospho trisulfua (P_2S_3), phospho pentasulfua (P_2S_5), và chất tương tự có thể được sử dụng, nhưng lượng được sử dụng tốt hơn là càng thấp càng tốt, và cụ thể, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 50 phần khối lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 30 phần khối lượng, và còn tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 15 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng của phospho vàng.

Do phospho vàng là chất không ổn định có điểm bốc cháy thấp và thường được bảo quản trong nước trong nhiều trường hợp, thông thường nó không được cho là nguyên liệu thô có lợi trong phương pháp sản xuất chất điện phân rắn trong đó sự có mặt của hơi ẩm cần được giảm càng nhiều càng tốt (chẳng hạn, JP 2014-209430 A). Hơn nữa, để thu được chất điện phân rắn RII có độ dẫn ion cao trong số các chất điện phân rắn, cần kiểm soát tốt nhiệt độ phản ứng. Tuy nhiên, do phospho vàng có điểm bốc cháy thấp và có xu hướng sinh nhiệt, nên cho rằng phospho vàng không phải là nguyên liệu thô có lợi đối với phản ứng trong phương pháp sản xuất chất điện phân rắn. Nghĩa là, như được mô tả trong NPL 1, phospho pentasulfua được sử dụng làm nguyên liệu thô của chất điện phân rắn RII được tổng hợp từ phospho vàng dưới dạng nguyên liệu thô ở nhiệt độ cao tới 500°C . Vì vậy, có thể dễ dàng phỏng đoán rằng phospho vàng không thể được sử dụng làm nguyên liệu thô của chất điện phân rắn RII thu được bằng phản ứng ở nhiệt độ tương đối thấp bằng khoảng 200°C . Hơn nữa, nói chung cho rằng phospho nguyên tố như phospho vàng có liên kết P-P, và vì vậy, khi nó được sử dụng làm nguyên liệu thô cho các chất điện phân rắn, các chất điện phân rắn thu được có xu hướng có cấu trúc $P_2S_6^{4-}$ có liên kết P-P, và xu hướng này trở nên đáng chú ý hơn, chẳng hạn, khi quá trình xử lý như trộn, khuấy, và nghiền thành bột mô tả sau được thực hiện, gây khó khăn trong việc thu được chất điện phân rắn RII, và còn tạo ra sự phân tán kém của các nguyên tố halogen, do đó làm cho không thể thu được chất điện phân rắn có độ dẫn ion cao. Nghĩa là, chất điện phân rắn RII có cấu trúc tinh thể, nhưng như được mô tả trong PTL 3, khi cấu trúc tinh thể được tạo ra thông qua thủy tinh có cấu trúc $P_2S_6^{4-}$, có lo ngại rằng độ dẫn ion có thể giảm.

Trong các trường hợp như vậy, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng chất điện phân rắn RII có độ dẫn ion cao có thể dễ dàng thu được bằng cách chủ ý sử dụng phospho vàng làm nguyên liệu cung cấp nguyên tố phospho. Trong số phospho vàng, phospho đỏ, và nguyên tố phospho khác, mà thường được cho là không thích hợp dùng làm các nguyên liệu thô cho các chất điện phân rắn, chỉ có phospho vàng được phát hiện là thể hiện các đặc tính độc đáo như vậy. Mặc dù lý do này không rõ ràng, phospho vàng được cho là có tốc độ tạo ra cấu trúc tinh thể loại RII cao hơn và lượng cấu trúc $P_2S_6^{4-}$ tạo ra tương đối nhỏ hơn so với nguyên tố phospho khác, và kết quả là, chất điện phân rắn thu được có độ dẫn ion cao.

Hợp chất chứa nguyên tố lithi, nguyên tố lưu huỳnh, và nguyên tố halogen

Trong phương pháp sản xuất của phương án theo sáng chế, hợp chất chứa nguyên tố lithi, nguyên tố lưu huỳnh, và nguyên tố halogen (dưới đây, có thể đơn giản được gọi là “hợp chất”) được sử dụng làm chất để được phản ứng với phospho vàng. Bằng cách sử dụng hợp chất chứa các nguyên tố này, thu được chất điện phân rắn RII có độ dẫn ion cao. Nghĩa là, trong phương pháp sản xuất của phương án theo sáng chế, phospho vàng được phản ứng với hợp chất nêu trên để tạo ra chất điện phân rắn chứa nguyên tố lithi, nguyên tố phospho, nguyên tố lưu huỳnh, và nguyên tố halogen.

Hợp chất chứa nguyên tố lithi, nguyên tố lưu huỳnh, và nguyên tố halogen không bị giới hạn ở một hợp chất duy nhất, và có thể là nhiều hợp chất. Các ví dụ của nó bao gồm hợp chất chứa nguyên tố lithi, hợp chất chứa nguyên tố lưu huỳnh, hợp chất chứa nguyên tố halogen, và hợp chất chứa ít nhất hai nguyên tố trong số nguyên tố lithi, nguyên tố lưu huỳnh, và nguyên tố halogen.

Các ví dụ được ưu tiên hơn về hợp chất chứa nguyên tố lithi bao gồm các hợp chất lithi như lithi sulfua (Li_2S), lithi oxit (Li_2O), và lithi cacbonat (Li_2CO_3), và kim loại lithi nguyên tố. Để làm hợp chất lithi, lithi sulfua (Li_2S) là đặc biệt được ưu tiên từ quan điểm thu được độ dẫn ion cao hơn và hiệu suất pin tuyệt vời. Lithi sulfua (Li_2S) là nguyên liệu thô chứa nguyên tố lithi và nguyên tố lưu huỳnh, nhưng trong phương án theo sáng chế, nó có thể là hợp chất chứa nguyên

tổ lithi và nguyên tố lưu huỳnh, mà ít nhất hai nguyên tố trong số nguyên tố lithi, nguyên tố lưu huỳnh, và nguyên tố halogen, hoặc nó có thể là nguyên liệu thô chỉ gồm nguyên tố lithi như lithi kim loại nguyên tố, hoặc nó có thể là nguyên liệu thô như lithi oxit (Li_2O) hoặc lithi cacbonat (Li_2CO_3) nêu trên chứa nguyên tố lithi và nguyên tố khác với nguyên tố lưu huỳnh và nguyên tố phospho.

Các ví dụ được ưu tiên hơn về hợp chất chứa nguyên tố lưu huỳnh bao gồm các hợp chất chứa nguyên tố lưu huỳnh trong số các hợp chất chứa nguyên tố lithi. Ngoài ra, các ví dụ được ưu tiên hơn về hợp chất chứa nguyên tố lưu huỳnh bao gồm lưu huỳnh nguyên tố như α -lưu huỳnh, β -lưu huỳnh, và γ -lưu huỳnh; các sulfua kim loại kiềm như natri sulfua (Na_2S), kali sulfua (K_2S), rubidi sulfua (Rb_2S), và xesi sulfua (Cs_2S); và các sulfua kim loại như silic sulfua (SiS_2), gemani sulfua (GeS_2), bo sulfua (B_2S_3), gali sulfua (Ga_2S_3), thiếc sulfua (SnS hoặc SnS_2), nhôm sulfua (Al_2S_3), và kẽm sulfua (ZnS).

Để làm hợp chất chứa nguyên tố lưu huỳnh, lưu huỳnh nguyên tố và sulfua kim loại kiềm là được ưu tiên hơn từ quan điểm thu được chất điện phân rắn có độ dẫn ion cao và ổn định hơn. Ngoài ra, để làm sulfua kim loại kiềm, còn có lithi sulfua (Li_2S) được lấy ví dụ làm nguyên liệu thô chứa lithi, và không cần phải nói rằng lithi sulfua (Li_2S) được ưu tiên hơn khi xét đến thực tế là ưu tiên sử dụng các kim loại kiềm có trọng lượng phân tử nhỏ hơn từ quan điểm cải thiện độ dẫn ion.

Các ví dụ được ưu tiên về hợp chất chứa nguyên tố halogen bao gồm các halogenua lithi như lithi florua (LiF), lithi clorua (LiCl), lithi bromua (LiBr), và lithi iot (LiI); các halogen nguyên tố như flo, clo, brom, và iot; các phospho halogenua như các phospho florua khác nhau (PF_3 và PF_5), các phospho clorua khác nhau (PCl_3 , PCl_5 , và P_2Cl_4), phospho oxycloclorua (POCl_3), các phospho bromua khác nhau (PBr_3 và PBr_5), phospho oxybromua (POBr_3), và các phospho iodua khác nhau (PI_3 và P_2I_4); các phospho thiohalogenua như thiophosphoryl florua (PSF_3), thiophosphoryl clorua (PSCl_3), thiophosphoryl bromua (PSBr_3), thiophosphoryl iodua (PSI_3), thiophosphoryl diclorua florua (PSCl_2S), và thiophosphoryl dibromua florua (PSBr_2F); và các halogenua kim loại như các

halogenua natri như natri iotua (NaI), natri florua (NaF), natri clorua (NaCl), và natri bromua (NaBr), các nhôm halogenua, các silic halogenua, các gemani halogenua, các arsen halogenua, các selen halogenua, các thiếc halogenua, các antimon halogenua, các telur halogenua, và các bismut halogenua.

Để làm hợp chất chứa nguyên tố halogen, từ quan điểm thu được chất điện phân rắn có độ dẫn ion cao và ổn định hơn, phospho halogenua, phospho thiohalogenua, lithi halogenua, và halogen nguyên tố là được ưu tiên hơn, và lithi halogenua và halogen nguyên tố là được ưu tiên hơn nữa, và lithi bromua và lithi iot là được ưu tiên hơn để làm lithi halogenua, và brom và iot là được ưu tiên hơn để làm halogen nguyên tố.

Trong phương án theo sáng chế, khi nguyên liệu cung cấp nguyên tố phospho nêu trên và hợp chất nêu trên được sử dụng, tốt hơn nếu tỷ số mol của nguyên tố phospho, nguyên tố lithi, nguyên tố lưu huỳnh, và nguyên tố halogen (nguyên tố phospho : nguyên tố lithi : nguyên tố lưu huỳnh : nguyên tố halogen) là lớn hơn hoặc bằng 0,8 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,2 : lớn hơn hoặc bằng 2,5 và nhỏ hơn hoặc bằng 4,5: lớn hơn hoặc bằng 3,0 và nhỏ hơn hoặc bằng 5,0: lớn hơn hoặc bằng 0,1 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,0, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,9 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,1: lớn hơn hoặc bằng 3,0 và nhỏ hơn hoặc bằng 4,0: lớn hơn hoặc bằng 3,5 và nhỏ hơn hoặc bằng 4,5: lớn hơn hoặc bằng 0,2 và nhỏ hơn hoặc bằng 0,8, và còn tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,95 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,05: lớn hơn hoặc bằng 3,2 và nhỏ hơn hoặc bằng 3,8: lớn hơn hoặc bằng 3,8 và nhỏ hơn hoặc bằng 4,2: lớn hơn hoặc bằng 0,25 và nhỏ hơn hoặc bằng 0,7. Trong khoảng nêu trên, chất điện phân rắn thu được có thể có cấu trúc tinh thể loại RII, và thu được chất điện phân rắn có độ dẫn ion cao và ổn định hơn.

Trong phương án theo sáng chế, tốt hơn là tỷ số mol của nguyên tố lithi với nguyên tố phospho (nguyên tố lithi / nguyên tố phospho) lớn hơn 3,0, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 3,1, và còn tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 3,2, và tốt hơn là giới hạn trên nhỏ hơn hoặc bằng 4,0, và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 3,8.

Ngoài ra, trong phương án theo sáng chế, tốt hơn là tỷ số mol của nguyên tố lưu huỳnh với nguyên tố phospho (nguyên tố lưu huỳnh / nguyên tố phospho) lớn hơn hoặc bằng 3,5, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 3,7, và còn tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 3,8, và tốt hơn là giới hạn trên nhỏ hơn hoặc bằng 4,5, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 4,3, và còn tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 4,2.

Hơn nữa, tốt hơn là tỷ số mol của nguyên tố halogen với nguyên tố phospho (nguyên tố halogen / nguyên tố phospho) lớn hơn hoặc bằng 0,10, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,20, và còn tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,30, và tốt hơn là giới hạn trên nhỏ hơn hoặc bằng 0,90, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 0,80, và còn tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 0,70. Khi tỷ số mol của nguyên tố lithi với nguyên tố phospho, tỷ số mol của nguyên tố lưu huỳnh với nguyên tố phospho, và tỷ số mol của nguyên tố halogen với nguyên tố phospho nằm trong các khoảng nêu trên, chất điện phân rắn thu được có thể có cấu trúc tinh thể loại RII, và thu được chất điện phân rắn có độ dẫn ion cao và ổn định hơn. Tỷ số mol của các nguyên tố này về cơ bản giống như tỷ số mol của mỗi nguyên tố được chứa trong chất điện phân rắn thu được bằng phương pháp sản xuất của phương án theo sáng chế.

Sử dụng

Trong phương pháp sản xuất của phương án theo sáng chế, như được mô tả ở trên, chất điện phân rắn có các đặc tính đã xác định trước có thể thu được bằng cách sử dụng các nguyên liệu thô chứa phospho vàng và hợp chất, cụ thể là bằng cách sử dụng phospho vàng. Trong phương án theo sáng chế, phương pháp để thu được chất điện phân rắn không bị giới hạn cụ thể miễn là chất điện phân rắn thu được có các đặc tính đã xác định trước. Chẳng hạn, chất điện phân rắn có thể thu được bằng phản ứng của các nguyên liệu thô chứa phospho vàng và hợp chất.

Trong phương pháp sản xuất của phương án theo sáng chế, phương pháp thực hiện phản ứng không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn nếu phản ứng được thực hiện bằng việc xử lý bằng cách trộn, khuấy, nghiền thành bột, hoặc phối hợp của chúng. Bằng cách thực hiện các quá trình xử lý này, tốc độ phản ứng có

thể được cải thiện, và chất điện phân rắn có thể có thể được tạo ra một cách hiệu quả hơn.

Phương pháp trộn không bị giới hạn cụ thể, và chẳng hạn, các nguyên liệu thô chứa phospho vàng và hợp chất chứa nguyên tố lithi, nguyên tố lưu huỳnh, và nguyên tố halogen, và tương tự có thể được đưa vào trong thiết bị sản xuất có khả năng trộn các nguyên liệu thô chứa phospho vàng và hợp chất chứa nguyên tố lithi, nguyên tố lưu huỳnh, và nguyên tố halogen, và trộn. Thiết bị sản xuất không bị giới hạn cụ thể miễn là các nguyên liệu thô chứa phospho vàng và hợp chất có thể được trộn, và chẳng hạn, máy nghiền loại môi trường có thể được sử dụng.

Máy nghiền loại môi trường được phân loại đại khái thành máy nghiền loại dẫn động dụng cụ chứa và máy nghiền loại khuấy môi trường. Các ví dụ về máy nghiền loại dẫn động dụng cụ chứa bao gồm thùng khuấy, thùng nghiền thành bột, và máy nghiền bi, máy nghiền hạt, và máy tương tự mà là sự phối hợp của chúng. Các ví dụ về máy nghiền loại khuấy môi trường bao gồm các máy nghiền mịn và đập như máy nghiền cắt, máy nghiền búa, và máy nghiền chót; các máy nghiền mịn dạng tháp như máy nghiền dạng tháp; các máy nghiền mịn dạng thùng khuấy như máy mài, thiết bị Aquamizer, và máy nghiền cát; các máy nghiền thành bột sử dụng thùng tạo luồng như máy nghiền Visco và máy nghiền ngọc trai; các máy nghiền thành bột sử dụng ống tạo luồng; các máy nghiền thành bột hình khuyên như máy nghiền Coball; các máy nghiền thành bột động lực liên tục; và các máy nghiền thành bột khác như máy ngào trộn một trục vít hoặc nhiều trục vít.

Các máy nghiền thành bột này có thể được chọn thích hợp phụ thuộc vào quy mô mong muốn và tương tự, và máy nghiền loại dẫn động dụng cụ chứa như máy nghiền bi hoặc máy nghiền hạt có thể được sử dụng trong trường hợp quy mô tương đối nhỏ, và máy nghiền thành bột thuộc loại khác tốt hơn là được sử dụng trong trường hợp quy mô lớn hoặc sản xuất hàng loạt.

Trong trường hợp sử dụng máy nghiền thành bột như vậy, các nguyên liệu thô chứa phospho vàng và hợp chất nêu trên hoặc tương tự và môi trường nghiền

thành bột được cho vào trong máy nghiền thành bột, và thiết bị này được bắt đầu để thực hiện trộn, khuấy, và nghiền thành bột. Ở đây, các nguyên liệu thô chứa phospho vàng và hợp chất nêu trên và chất tương tự, và môi trường nghiền thành bột được cho vào trong máy nghiền thành bột, nhưng thứ tự nạp nguyên liệu không bị giới hạn.

Trong phương pháp sản xuất của phương án theo sáng chế, tốt hơn là các nguyên liệu thô chứa phospho vàng và hợp chất được trộn ở trạng thái rắn, bằng cách đó phospho vàng và hợp chất dễ dàng được tiếp xúc với nhau hơn, và phản ứng tiếp tục diễn ra. Vì vậy, chất điện phân rắn có độ dẫn ion cao và ổn định có thể thu được một cách hiệu quả hơn. Từ quan điểm thúc đẩy sự tiếp xúc giữa phospho vàng và hợp chất để thu được chất điện phân rắn có độ dẫn ion cao và ổn định một cách hiệu quả hơn, ưu tiên trộn các nguyên liệu thô chứa phospho vàng và hợp chất và tiếp tục thực hiện việc xử lý như khuấy, nghiền thành bột, hoặc khuấy và nghiền thành bột. Ngoài ra, từ quan điểm thúc đẩy sự tiếp xúc giữa phospho vàng và hợp chất, đặc biệt ưu tiên thực hiện quá trình xử lý bao gồm nghiền thành bột, nghĩa là, xử lý nghiền thành bột hoặc xử lý khuấy và nghiền thành bột. Bằng cách thực hiện quá trình xử lý bao gồm nghiền thành bột, các bề mặt của phospho vàng và hợp chất, cụ thể là, các bề mặt của hợp chất được nghiền thành bột, các bề mặt mới được bộc lộ, và sự tiếp xúc ở các bề mặt mới được thúc đẩy. Vì vậy, phản ứng giữa phospho vàng và hợp chất tiếp tục diễn ra, và chất điện phân rắn thu được có độ dẫn ion cao và ổn định một cách hiệu quả hơn.

Chẳng hạn, khi các thiết bị như các máy nghiền bi và các máy nghiền hạt được mô tả dưới dạng các ví dụ, các máy nghiền này có thể được sử dụng để xử lý bằng cách trộn, khuấy, nghiền thành bột, hoặc phối hợp của chúng bằng cách lựa chọn đường kính hạt của môi trường như bi và hạt (thông thường ϕ nằm trong khoảng từ 2 đến 20mm đối với bi và ϕ nằm trong khoảng từ 0,02 đến 2mm đối với hạt), các vật liệu (chẳng hạn, các kim loại như thép không gỉ, thép crom, và tungsten carbit; các loại gốm như zircon oxit và silic nitrit; và các chất

khoảng như mã não), tốc độ quay của rôto, và thời gian, và có thể điều chỉnh đường kính hạt hoặc thông số tương tự của chất điện phân rắn thu được.

Trong phương án theo sáng chế, các điều kiện này không bị giới hạn cụ thể. Chẳng hạn, việc khuấy và nghiền thành bột có thể được thực hiện bằng cách sử dụng các máy nghiền bi, cụ thể là các máy nghiền bi hành tinh, bằng cách sử dụng bi gốm, cụ thể là bi zircon oxit, có đường kính hạt ϕ nằm trong khoảng từ 2 đến 15mm ở tốc độ quay của rôto nằm trong khoảng từ 300 đến 1000 vòng/phút (round per minute, rpm) trong từ 0,5 đến 100 giờ.

Nhiệt độ ở thời điểm trộn, khuấy, và nghiền thành bột không bị giới hạn cụ thể, và có thể nằm trong khoảng, chẳng hạn, từ 20 đến 80°C.

Trong phương án theo sáng chế, sau khi các nguyên liệu thô chứa phospho vàng và hợp chất và thành phần tương tự được trộn, phospho vàng và hợp chất có thể tiếp tục được bổ sung và trộn, và việc này có thể được lặp lại hai hoặc nhiều lần.

Trong trường hợp trong đó các nguyên liệu thô chứa phospho vàng và hợp chất và thành phần tương tự được trộn và khuấy, phospho vàng và hợp chất có thể tiếp tục được bổ sung và trộn trong và/hoặc sau bước trộn và khuấy, và bước trộn và khuấy có thể được lặp lại hai hoặc nhiều lần. Chẳng hạn, các nguyên liệu thô chứa phospho vàng và hợp chất và thành phần tương tự có thể được đưa vào trong dụng cụ chứa của máy nghiền bi hoặc máy nghiền hạt, bước trộn và khuấy có thể được bắt đầu, và phospho vàng và hợp chất có thể tiếp tục được cho vào trong dụng cụ chứa trong quá trình trộn và khuấy, hoặc sau bước trộn và khuấy (sau bước trộn và khuấy được dừng lại một lần), phospho vàng và hợp chất có thể được đưa vào trong dụng cụ chứa, và bước trộn và khuấy có thể được bắt đầu lại, hoặc phospho vàng và hợp chất, có thể được đưa vào trong dụng cụ chứa trong và sau bước trộn và khuấy.

Ngoài ra, trong trường hợp trộn các nguyên liệu thô chứa phospho vàng và hợp chất và thành phần tương tự, và nghiền mịn hỗn hợp, hoặc trong trường hợp

khuấy và nghiền mịn hỗn hợp, phospho vàng và hợp chất có thể tiếp tục được bổ sung theo cách giống như trong trường hợp khuấy.

Theo cách này, bằng cách tiếp tục bổ sung phospho vàng và hợp chất, số lần xử lý như loại bỏ dung môi, được thực hiện nếu cần, có thể được giảm đi, và do vậy có thể thu được chất điện phân rắn một cách hiệu quả hơn.

Khi việc xử lý bằng cách trộn, khuấy, nghiền thành bột, hoặc phối hợp của chúng được thực hiện, dung môi có thể được sử dụng nếu cần cùng với các nguyên liệu thô chứa phospho vàng và hợp chất. Tuy nhiên, để làm giảm gánh nặng của việc loại bỏ dung môi, tốt hơn là lượng dung môi cần được sử dụng được giữ ở mức tối thiểu cần thiết.

Khi dung môi được sử dụng, cần phải loại bỏ dung môi. Chẳng hạn, phương pháp trong đó chất điện phân rắn chứa dung môi được chuyển vào dụng cụ chứa, và sau khi chất điện phân rắn được kết tủa, dung môi dưới dạng phần nổi lên trên được loại bỏ, hoặc phương pháp trong đó dung môi được loại bỏ bằng cách làm khô hoặc phương pháp tương tự có thể được sử dụng. Việc loại bỏ dung môi bằng cách làm khô có thể được thực hiện bằng cách lựa chọn thiết bị gia nhiệt như đĩa nóng hoặc thiết bị khác như thiết bị sấy theo lượng cần được làm khô, và gia nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 90°C để làm bay hơi dung môi. Khi dung môi hydrocacbon thơm như xylen hoặc etylbenzen được sử dụng, bước sấy khô áp suất giảm có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90 đến 110°C bằng cách sử dụng bơm chân không hoặc thiết bị tương tự.

Trong phương án theo sáng chế, tốt hơn là phản ứng được thực hiện ở trạng thái rắn. Bằng cách thực hiện phản ứng của phospho vàng và hợp chất, chẳng hạn, xử lý các nguyên liệu thô chứa phospho vàng và hợp chất ở trạng thái rắn bằng cách trộn, khuấy, nghiền thành bột, hoặc phối hợp của chúng, có thể dễ dàng thu được chất điện phân rắn có độ dẫn ion cao và ổn định hơn.

Trong phương án theo sáng chế, tốt hơn là phospho vàng được xử lý trong môi trường khí trơ (chẳng hạn, môi trường khí nitơ hoặc môi trường khí argon)

trong phản ứng, chẳng hạn, trong quá trình xử lý các nguyên liệu thô chứa phospho vàng và hợp chất bằng cách trộn, khuấy, nghiền thành bột, hoặc phối hợp của chúng. Chẳng hạn, trong trường hợp trong đó phản ứng được thực hiện trong máy nghiền loại môi trường như máy nghiền bi hoặc máy nghiền hạt, phản ứng có thể được thực hiện trong môi trường khí trơ khi phospho vàng, hợp chất, bi zircon oxit, và tương tự được cho vào trong dụng cụ chứa có thể được đóng kín được gắn vào máy nghiền. Tốt hơn là, dụng cụ chứa được nạp khí trơ trước khi đóng kín. Vì vậy, trong phương án theo sáng chế, tốt hơn là phản ứng được thực hiện trong môi trường khí trơ.

Hơn nữa, trong phương án theo sáng chế, phản ứng, chẳng hạn, quá trình xử lý các nguyên liệu thô chứa phospho vàng và hợp chất bằng cách trộn, khuấy, nghiền thành bột, hoặc phối hợp của chúng, có thể được thực hiện với sự có mặt hoặc không có mặt dung môi, và tốt hơn là được thực hiện khi không có mặt dung môi từ quan điểm thu được chất điện phân rắn có độ dẫn ion cao và ổn định hơn và từ quan điểm bỏ qua bước loại bỏ dung môi.

Khi dung môi được sử dụng, các ví dụ về dung môi bao gồm các dung môi hydrocacbon khác nhau như các dung môi hydrocacbon béo như hexan, pentan, 2-ethylhexan, heptan, octan, decan, undecan, dodecan, và tridecan; các dung môi hydrocacbon vòng béo như xyclohexan và metylxyclohexan; và các dung môi hydrocacbon thơm như benzen, toluen, xylen, mesitylen, etylbenzen, tert-butylbenzen, triflometylbenzen, và nitrobenzen; và các dung môi chứa nguyên tố cacbon, như các dung môi chứa nguyên tử cacbon và dị nguyên tử, như cacbon disulfua, dietyl ete, dibutyl ete, và tetrahydrofuran. Ở đây, việc sử dụng nước làm dung môi không được ưu tiên do nó làm giảm hiệu suất của chất điện phân rắn.

Chất điện phân rắn vô định hình

Trong phương pháp sản xuất của phương án theo sáng chế, phản ứng bao gồm phản ứng phospho vàng với hợp chất để thu được chất điện phân rắn vô định hình. Khi phản ứng được thực hiện bằng quá trình xử lý bằng cách trộn, khuấy, nghiền thành bột, hoặc phối hợp của chúng, phương pháp sản xuất của

phương án theo sáng chế bao gồm bước xử lý các nguyên liệu thô chứa phospho vàng và hợp chất bằng cách trộn, khuấy, nghiền thành bột, hoặc phối hợp của chúng để thu được chất điện phân rắn vô định hình.

Chất điện phân rắn vô định hình thu được bằng phản ứng nêu trên là chất điện phân rắn chứa ít nhất một nguyên tố phospho, và còn chứa nguyên tố phospho, nguyên tố lithi, nguyên tố lưu huỳnh, và nguyên tố halogen. Trong phần mô tả ở đây, chất điện phân rắn vô định hình là chất điện phân rắn trong đó mẫu nhiễu xạ tia X trong phép đo nhiễu xạ tia X là mẫu quảng sáng trong đó đỉnh khác với đỉnh được tạo ra từ vật liệu về cơ bản không được quan sát, và nghĩa là sự có mặt hoặc không có mặt của đỉnh được tạo ra từ nguyên liệu thô của chất điện phân rắn không bị giới hạn.

Chất điện phân rắn vô định hình thu được bằng phương pháp sản xuất chất điện phân rắn của phương án theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể miễn là nó chứa nguyên tố lithi, nguyên tố phospho, nguyên tố lưu huỳnh, và nguyên tố halogen và trở thành chất điện phân rắn RII có cấu trúc tinh thể có các đỉnh ở $2\theta = 20,2^\circ \pm 0,5^\circ$ và $23,6^\circ \pm 0,5^\circ$ trong phép đo nhiễu xạ tia X bằng cách sử dụng tia $\text{CuK}\alpha$ khi chất điện phân rắn tinh thể thu được bằng phương pháp được mô tả sau. Nghĩa là, chất điện phân rắn thu được bằng phương pháp sản xuất chất điện phân rắn của phương án theo sáng chế có thể là vô định hình hoặc tinh thể, sẽ được mô tả sau, và có thể được chọn như mong muốn.

Các ví dụ thông thường về các chất điện phân rắn vô định hình bao gồm chất chứa ít nhất nguyên tố lithi, nguyên tố phospho, nguyên tố lưu huỳnh, và nguyên tố halogen, như $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI-LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O-LiI}$, và $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$. Loại của nguyên tố tạo nên chất điện phân rắn vô định hình có thể được xác nhận bằng, chẳng hạn, quang phổ phát xạ plasma ghép cặp cảm ứng (inductively coupled plasma, ICP).

Hình dạng của chất điện phân rắn vô định hình không bị giới hạn cụ thể, và các ví dụ của nó bao gồm dạng hạt. Đường kính hạt trung bình (D_{50}) của các chất điện phân rắn vô định hình dạng hạt, chẳng hạn, nằm trong khoảng từ $0,01\mu\text{m}$ đến $500\mu\text{m}$ hoặc từ $0,1\mu\text{m}$ đến $200\mu\text{m}$.

Xử lý nhiệt

Trong phương pháp sản xuất chất điện phân rắn của phương án theo sáng chế, phản ứng có thể bao gồm bước xử lý nhiệt chất điện phân rắn vô định hình để thu được chất điện phân rắn tinh thể.

Nhiệt độ gia nhiệt trong quá trình xử lý nhiệt có thể được chọn thích hợp phụ thuộc vào cấu trúc của chất điện phân rắn vô định hình. Chẳng hạn, chất điện phân rắn vô định hình được phân tích nhiệt vi sai (differential thermal analysis, DTA) bằng cách sử dụng thiết bị phân tích nhiệt vi sai (thiết bị DTA) trong điều kiện tăng nhiệt độ ở tốc độ $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, và nhiệt độ gia nhiệt tốt hơn là trong khoảng $\pm 40^{\circ}\text{C}$, tốt hơn nữa là trong khoảng $\pm 30^{\circ}\text{C}$, và còn tốt hơn nữa là trong khoảng $\pm 20^{\circ}\text{C}$ từ phần cao nhất của đỉnh tỏa nhiệt được quan sát trên phía nhiệt độ thấp nhất. Cụ thể hơn, tốt hơn là nhiệt độ gia nhiệt cao hơn hoặc bằng 150°C , tốt hơn nữa là cao hơn hoặc bằng 170°C , và còn tốt hơn nữa là cao hơn hoặc bằng 190°C . Mặt khác, giới hạn trên của nhiệt độ gia nhiệt không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là thấp hơn hoặc bằng 300°C , tốt hơn nữa là thấp hơn hoặc bằng 280°C , và còn tốt hơn nữa là thấp hơn hoặc bằng 250°C .

Thời gian gia nhiệt khi xử lý nhiệt không bị giới hạn cụ thể miễn là có thể thu được chất điện phân rắn tinh thể mong muốn. Chẳng hạn, tốt hơn là thời gian gia nhiệt lớn hơn hoặc bằng 1 phút, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 10 phút, và còn tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 30 phút. Giới hạn trên của thời gian gia nhiệt không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 24 giờ, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 10 giờ, và còn tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 5 giờ.

Tốt hơn là, việc gia nhiệt bằng cách xử lý nhiệt được thực hiện trong môi trường khí trơ (ví dụ, môi trường khí nitơ hoặc môi trường khí argon) hoặc áp suất giảm (cụ thể là, trong chân không). Điều này là do sự phá hủy (chẳng hạn, oxy hóa) chất điện phân rắn tinh thể có thể được ngăn chặn. Phương pháp gia nhiệt không bị giới hạn cụ thể, và các ví dụ của nó bao gồm phương pháp sử dụng đĩa nóng, thiết bị gia nhiệt chân không, lò sử dụng môi trường khí argon, và lò đốt. Trong công nghiệp, thiết bị sấy nằm ngang có phương tiện gia nhiệt và

cơ cấu cấp, thiết bị sấy tầng sôi rung nằm ngang, hoặc thiết bị tương tự có thể còn được sử dụng.

Chất điện phân rắn tinh thể

Như được mô tả ở trên, chất điện phân rắn tinh thể thu được bằng cách xử lý nhiệt chất điện phân rắn vô định hình. Trong phần mô tả ở đây, chất điện phân rắn tinh thể là chất điện phân rắn trong đó đỉnh được tạo ra từ chất điện phân rắn được quan sát trong mẫu nhiễu xạ tia X trong phép đo nhiễu xạ tia X, và là vật liệu không chú ý đến sự có mặt hoặc không có mặt của đỉnh được tạo ra từ nguyên liệu thô của chất điện phân rắn. Nghĩa là, chất điện phân rắn tinh thể bao gồm cấu trúc tinh thể được tạo ra từ chất điện phân rắn, và một phần chất điện phân rắn tinh thể có thể có cấu trúc tinh thể được tạo ra từ chất điện phân rắn hoặc toàn bộ nó có thể có cấu trúc tinh thể được tạo ra từ chất điện phân rắn. Ngoài ra, miễn là chất điện phân rắn tinh thể có mẫu nhiễu xạ tia X nêu trên, chất điện phân rắn vô định hình có thể được chứa trong một phần của chất điện phân rắn tinh thể.

Chất điện phân rắn tinh thể thu được bằng phương pháp sản xuất chất điện phân rắn của phương án theo sáng chế là chất điện phân rắn RII chứa nguyên tố lithi, nguyên tố phospho, nguyên tố lưu huỳnh, và nguyên tố halogen, và có cấu trúc tinh thể RII có các đỉnh ở $2\theta = 20,2^\circ \pm 0,5^\circ$ và $23,6^\circ \pm 0,5^\circ$ trong phép đo nhiễu xạ tia X bằng cách sử dụng tia $\text{CuK}\alpha$. Ở đây, đỉnh ở $2\theta = 20,2^\circ$ dùng để chỉ không chỉ đỉnh chính xác ở $2\theta = 20,2^\circ$ mà còn đỉnh nằm trong khoảng từ $2\theta = 20,2^\circ \pm 0,5^\circ$. Do có khả năng là vị trí của đỉnh hơi dao động phụ thuộc vào trạng thái của tinh thể, nó được định nghĩa như được mô tả ở trên.

Tương tự, đỉnh ở $2\theta = 23,6^\circ$ nghĩa là không chỉ đỉnh chính xác ở $2\theta = 23,6^\circ$ mà còn đỉnh nằm trong khoảng từ $2\theta = 23,6^\circ \pm 0,5^\circ$. Cấu trúc tinh thể loại RII thường có các đỉnh ở $2\theta = 29,4^\circ$, $37,8^\circ$, $41,1^\circ$, và $47,0^\circ$ ngoài $2\theta = 20,2^\circ$ và $23,6^\circ$. Các vị trí đỉnh này có thể còn được dao động nằm trong khoảng $\pm 0,5^\circ$.

Hình dạng của chất điện phân rắn tinh thể không bị giới hạn cụ thể, và các ví dụ của nó bao gồm dạng hạt. Đường kính hạt trung bình (D_{50}) của các chất

điện phân rắn trên cơ sở sulfua tinh thể dạng hạt, chẳng hạn, nằm trong khoảng từ $0,01\mu\text{m}$ đến $500\mu\text{m}$ hoặc từ $0,1\mu\text{m}$ đến $200\mu\text{m}$.

Chất điện phân rắn thu được bằng phương pháp sản xuất của phương án theo sáng chế có hiệu suất pin tuyệt vời với độ dẫn ion cao và ổn định, và được sử dụng thích hợp cho pin. Việc sử dụng nguyên tố lithi để làm loại dẫn là được ưu tiên đặc biệt. Chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua thu được bằng phương pháp sản xuất của phương án theo sáng chế có thể được sử dụng cho lớp điện cực dương, hoặc có thể được sử dụng cho lớp điện cực âm, hoặc có thể được sử dụng cho lớp chất điện phân. Mỗi lớp có thể được sản xuất bằng phương pháp đã biết.

Hơn nữa, tốt hơn là pin sử dụng bộ gom điện ngoài lớp điện cực dương, lớp chất điện phân, và lớp điện cực âm, và để làm bộ gom điện, bộ gom điện đã biết có thể được sử dụng. Chẳng hạn, lớp trong đó lớp phản ứng với chất điện phân rắn trên cơ sở sulfua nêu trên, như Au, Pt, Al, Ti, hoặc Cu, được phủ bằng Au hoặc kim loại tương tự có thể được sử dụng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Tiếp theo, sáng chế sẽ được mô tả cụ thể có tham khảo các ví dụ, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ này.

Ví dụ sản xuất 1: Sản xuất phospho vàng

1g phospho đỏ (độ tinh khiết: 99,999%, sản xuất bởi Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.) được cho vào trong ống thạch anh được hàn kín một phía, và phía bên trong được hút chân không bằng bơm quay để đóng kín phía còn lại. Ống thạch anh trên phía chứa phospho đỏ được gia nhiệt đến 430°C trong lò vòng để thăng hoa phospho đỏ và ngưng tụ nó dưới dạng phospho vàng trên phía được giữ ở nhiệt độ trong phòng. Sau khi làm nguội đủ, phospho vàng dạng sập được thu hồi trong hộp găng tay trong môi trường khí argon.

Ví dụ sản xuất 2: Sản xuất lithi sulfua

Trong bình có thể tách rời được dung tích 500ml được trang bị cánh khuấy dạng mỏ neo, 200g lithi hydroxit khan (sản xuất bởi Honjo Chemical

Corporation, khoảng kích thước hạt: lớn hơn hoặc bằng 0,1mm và nhỏ hơn hoặc bằng 1,5mm, hàm lượng nước: nhỏ hơn hoặc bằng 1% khối lượng) đã được làm khô trong khí trơ được nạp. Trong lúc hỗn hợp được khuấy ở tốc độ 100vòng/phút, nhiệt độ được tăng trong dòng nitơ, và nhiệt độ bên trong (bột) được duy trì ở 200°C bằng cách sử dụng chậu dầu. Đồng thời, phần trên của bình có thể tách rời được này được duy trì ở 130°C bằng thiết bị gia nhiệt dạng mảnh dài. Khí nitơ được chuyển thành hydro sulfua (sản xuất bởi Sumitomo Seika Co., Ltd.), tốc độ dòng chảy được thiết lập đến 500N-ml/phút, và phản ứng của lithi hydroxit khan với hydro sulfua được thực hiện ở nhiệt độ phản ứng bằng 200°C trong lúc khuấy hỗn hợp bằng cánh khuấy dạng mỏ neo (tốc độ quay: 100vòng/phút). Khoảng kích thước hạt và hàm lượng nước của lithi hydroxit khan được đo bằng các phương pháp nêu trên, tương ứng.

Nước tạo ra bởi phản ứng được ngưng tụ và thu hồi bằng thiết bị ngưng tụ. Khi phản ứng được thực hiện trong 6 giờ, 144ml nước được thu hồi. Tiếp theo, phản ứng được tiếp tục trong 3 giờ trong lúc hydro sulfua được duy trì ở tốc độ dòng chảy bằng 500N-ml/phút, nhưng không quan sát thấy sự tạo ra nước. Ngoài ra, không quan sát thấy sự bám dính sản phẩm phản ứng hoặc chất tương tự vào bình có thể tách rời được này hoặc hiện tượng tương tự.

Sau đó, ở trạng thái trong đó nhiệt độ được duy trì ở 200°C, hydro sulfua được chuyển thành khí nitơ, và khí nitơ được đi qua bình này trong 20 phút để thay thế hydro sulfua trong bình bằng khí nitơ. Nhiệt độ bên trong được giảm xuống trong lúc khí nitơ được tuần hoàn, và sản phẩm được thu hồi.

Độ tinh khiết của lithi sulfua, lượng lithi hydroxit trong lithi sulfua, và hàm lượng nước của lithi sulfua của sản phẩm thu hồi được đo, và các kết quả là 98,5% khối lượng, nhỏ hơn hoặc bằng 0,1% khối lượng, và nhỏ hơn hoặc bằng 0,01% khối lượng, tương ứng. Cần lưu ý rằng “giới hạn phát hiện” của lượng lithi hydroxit là 0,1% khối lượng.

Ví dụ 1

Trong hộp găng tay trong môi trường khí argon, 0,148g phospho vàng thu được trong ví dụ sản xuất 1, 0,329g lithi sulfua thu được trong ví dụ sản xuất 2, 0,383g lưu huỳnh nguyên tố (độ tinh khiết: 99%, sản xuất bởi FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation), và 0,140g lithi bromua được cân và cho vào trong dụng cụ chứa (45ml (45cc), làm bằng ziricon oxit) cho máy nghiền bi kiểu hành tinh, 10 bi ziricon oxit ($\phi=10\text{mm}$) được đặt thêm vào trong đó, và dụng cụ chứa được đóng kín hoàn toàn. Dụng cụ chứa được lấy ra khỏi hộp găng tay và được gắn vào máy nghiền bi kiểu hành tinh (tên thương mại: Classic Line P-7, sản xuất bởi Fritsch Japan Co., Ltd.), và trộn, khuấy, và nghiền đồng thời trong 40 giờ ở tốc độ quay trục cuốn bằng 370vòng/phút để điều chế chất điện phân rắn dạng bột.

Chất điện phân rắn dạng bột thu được được phân tích nhiệt vi sai (differential thermal analysis, DTA) bằng cách sử dụng thiết bị phân tích nhiệt vi sai (DTA apparatus) trong điều kiện tăng nhiệt độ ở tốc độ $10^\circ\text{C}/\text{phút}$, và xác nhận được rằng chất điện phân rắn có đỉnh kết tinh trong vùng lân cận 214°C và đỉnh chuyển pha trong vùng lân cận 260°C . Ngoài ra, phép phân tích bột tia X (XRD) được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị nhiễu xạ tia X (XRD) (thiết bị nhiễu xạ tia X để bàn, “D2 PHASER (số model)”, sản xuất bởi BRUKER). Phổ phân tích tia X được thể hiện trên Fig.1. Như được thể hiện trên Fig.1, do không có đỉnh khác với đỉnh được tạo ra từ nguyên liệu thô, phát hiện được rằng chất điện phân rắn là vô định hình.

Tiếp theo, chất điện phân rắn vô định hình được xử lý nhiệt ở 200°C trong 3 giờ trong môi trường khí nitơ (điểm sương: thấp hơn hoặc bằng -70°C). Về chất điện phân rắn sau khi xử lý nhiệt, phép phân tích bột tia X (XRD) được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị nhiễu xạ tia X (XRD) (thiết bị nhiễu xạ tia X để bàn, “D2 PHASER (số model)”, sản xuất bởi BRUKER). Phổ phân tích tia X được thể hiện trên Fig.2. Như được thể hiện trên Fig.2, các đỉnh kết tinh được phát hiện ở $2\theta = 20,1^\circ$ và $23,7^\circ$, và xác nhận được rằng đã thu được chất điện phân rắn tinh thể (chất điện phân rắn RII). Ngoài ra, về lượng phospho vàng, lithi sulfua, lưu huỳnh nguyên tố, và lithi bromua được sử dụng, tỷ số mol của

nguyên tố lithi với nguyên tố phospho (nguyên tố lithi / nguyên tố phospho) bằng 3,33, tỷ số mol của nguyên tố lưu huỳnh với nguyên tố phospho (nguyên tố lưu huỳnh / nguyên tố phospho) bằng 4,00, và tỷ số mol của nguyên tố brom với nguyên tố phospho (nguyên tố brom / nguyên tố phospho) bằng 0,34. Tỷ số mol của mỗi trong số các nguyên tố nêu trên phụ thuộc vào các lượng của các nguyên liệu thô được sử dụng về cơ bản giống như tỷ số mol của mỗi nguyên tố trong số các nguyên tố được đo bằng cách sử dụng chất điện phân rắn thu được.

Đo độ dẫn ion

Các viên tròn có đường kính 10mm (diện tích mặt cắt ngang S : 0,785cm²) và chiều cao (L) nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,3cm được đúc từ các chất điện phân rắn tinh thể thu được để điều chế mẫu. Các đầu cuối điện cực được lấy ra từ mẫu trên đây và dưới đây, và phép đo được thực hiện ở 25°C bằng phương pháp trở kháng AC (khoảng tần số: từ 5MHz đến 0,5Hz, biên độ: 10mV) để thu được đồ thị Cole-Cole. Phần Z' thực (Ω) ở điểm trong đó $-Z''$ (Ω) là nhỏ nhất trong vùng lân cận của đầu phải của khúc cong được quan sát trong vùng tần số cao được xác định là điện trở khối R (Ω) của chất điện phân, và độ dẫn ion σ (S/cm) được tính theo lý thuyết theo biểu thức sau đây.

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

$$\sigma = 1/\rho$$

Nhờ phép đo, độ dẫn ion của chất điện phân rắn tinh thể bằng $2,7 \times 10^{-3}$ (S/cm), và xác nhận được rằng chất điện phân rắn tinh thể có độ dẫn ion cao.

Ví dụ so sánh 1

Chất điện phân rắn dạng bột thu được theo cách giống như trong ví dụ 1 ngoài trừ rằng phospho đỏ (độ tinh khiết: 99,999%, sản xuất bởi Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.) được sử dụng thay cho phospho vàng trong ví dụ 1. Chất điện phân rắn dạng bột thu được được phân tích nhiệt vi sai (DTA), và xác nhận được rằng đỉnh kết tinh và đỉnh chuyển pha không được tách ra một cách rõ ràng. Ngoài ra, phép đo phân tích bột tia X (XRD) cho thấy rằng chất điện phân rắn là chất điện phân rắn vô định hình do không có đỉnh khác với đỉnh

được tạo ra từ nguyên liệu thô (xem Fig.3). Như được thể hiện trên Fig.3, trong chất điện phân rắn thu được, đỉnh của lithi sulfua được quan sát rất mạnh, và phát hiện được rằng phản ứng là không đủ khi phospho đỏ được sử dụng.

Chất điện phân rắn vô định hình thu được được xử lý nhiệt theo cách giống như trong ví dụ 1. Chất điện phân rắn sau khi xử lý nhiệt được đo nhiễu xạ bột tia X (XRD), và phổ nhiễu xạ tia X thu được được thể hiện trên Fig.4. Như được thể hiện trên Fig.4, các đỉnh kết tinh không được phát hiện một cách rõ ràng ở $2\theta = 20,2^\circ \pm 0,5^\circ$ và $23,6^\circ \pm 0,5^\circ$, và không thu được chất điện phân rắn tinh thể (chất điện phân rắn RII). Mặt khác, các đỉnh tinh thể có thể quy cho cấu trúc tinh thể loại P_2S_6 được phát hiện ở $2\theta = 16,9^\circ \pm 0,5^\circ$, $27,1^\circ \pm 0,5^\circ$, $32,5^\circ \pm 0,5^\circ$, và tương tự. Ngoài ra, độ dẫn ion thấp như $0,26 \times 10^{-3}$ (S/cm). Vì vậy, cho rằng điều này là do không thu được cấu trúc tinh thể loại RII và tạo ra cấu trúc tinh thể loại P_2S_6 .

Khi Fig.2 được so sánh với Fig.4, có khả năng là chất điện phân rắn thu được trong ví dụ 1 có thể còn có cấu trúc tinh thể loại P_2S_6 , do các đỉnh kết tinh, mà được cho rằng có thể quy cho cấu trúc tinh thể loại P_2S_6 , được quan sát một chút ở $2\theta = 16,9^\circ \pm 0,5^\circ$, $27,1^\circ \pm 0,5^\circ$, $32,5^\circ \pm 0,5^\circ$, và tương tự trên Fig.2. Tuy nhiên, do hầu hết các đỉnh cho biết sự hình thành của cấu trúc tinh thể loại RII, cho rằng phospho vàng có tỷ lệ tạo ra cấu trúc tinh thể loại RII cao hơn và lượng cấu trúc $P_2S_6^{4-}$ tạo ra tương đối nhỏ hơn khi so sánh với phospho đỏ được sử dụng trong ví dụ so sánh, và kết quả là, chất điện phân rắn của ví dụ 1 có độ dẫn ion cao.

Như được mô tả ở trên, xác nhận được rằng chất điện phân rắn RII thu được khi phospho vàng được sử dụng làm phospho nguyên tố, trong khi đó không thu được chất điện phân rắn RII khi phospho nguyên tố khác với phospho vàng (phospho đỏ) được sử dụng, và không thu được chất điện phân rắn có độ dẫn ion cao.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Theo phương pháp sản xuất chất điện phân rắn của phương án theo sáng chế, chất điện phân rắn có độ dẫn ion cao và ổn định có thể được sản xuất. Chất điện phân rắn này được sử dụng thích hợp cho pin, cụ thể là, pin được sử dụng cho thiết bị liên quan đến thông tin, thiết bị truyền thông, hoặc thiết bị tương tự như máy tính cá nhân, camera quay video, và điện thoại di động.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn, trong đó phương pháp này bao gồm:

trộn, khuấy, nghiền thành bột và/hoặc nghiền các nguyên liệu thô chứa phospho vàng, lưu huỳnh nguyên tố, và hợp chất chứa nguyên tố lithi và nguyên tố halogen để thu được chất điện phân rắn vô định hình; và xử lý nhiệt chất điện phân rắn vô định hình này để thu được chất điện phân rắn tinh thể,

trong đó các nguyên liệu thô chứa 0 đến 50 phần khối lượng phospho sulfua so với 100 phần phospho vàng,

trong đó chất điện phân rắn tinh thể có các đỉnh ở $2\theta = 20,2^\circ \pm 0,5^\circ$ và $23,6^\circ \pm 0,5^\circ$ trong phép đo nhiễu xạ tia X bằng cách sử dụng tia $\text{CuK}\alpha$,

trong đó chất điện phân rắn tinh thể chứa nguyên tố lithi, nguyên tố phospho, nguyên tố lưu huỳnh, và nguyên tố halogen.

2. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn theo điểm 1, trong đó các nguyên liệu thô được trộn, khuấy và nghiền thành bột.

3. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn theo điểm 2, trong đó quá trình trộn, khuấy và nghiền thành bột được thực hiện ở trạng thái rắn.

4. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn theo điểm 1, trong đó phương pháp này bao gồm quá trình trộn.

5. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn theo điểm 1, trong đó, trong nguyên liệu thô, hợp chất Li-S-X là ít nhất một hợp chất được chọn từ lithi sulfua, lưu huỳnh nguyên tố, phospho halogenua, phospho thiohalogenua, lithi halogenua, và halogen nguyên tố.

6. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn theo điểm 1, trong đó, trong nguyên liệu thô, tỷ số mol của nguyên tố phospho, nguyên tố lithi, nguyên tố lưu huỳnh, và nguyên tố halogen là lớn hơn hoặc bằng 0,8 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,2 : lớn hơn hoặc bằng 2,5 và nhỏ hơn hoặc bằng 4,5 : lớn hơn hoặc bằng 3,0 và nhỏ hơn hoặc bằng 5,0 : lớn hơn hoặc bằng 0,1 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,0.

7. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn theo điểm 1, trong đó, trong nguyên liệu thô, tỷ số mol của nguyên tố lithi với nguyên tố phospho là lớn hơn 3,0 và nhỏ hơn hoặc bằng 3,5.
8. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn theo điểm 1, trong đó, trong nguyên liệu thô, tỷ số mol của nguyên tố lưu huỳnh với nguyên tố phospho là lớn hơn hoặc bằng 3,5 và nhỏ hơn hoặc bằng 4,5.
9. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn theo điểm 1, trong đó, trong nguyên liệu thô, tỷ số mol của nguyên tố halogen với nguyên tố phospho là lớn hơn hoặc bằng 0,10 và nhỏ hơn hoặc bằng 0,90.
10. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn theo điểm 1, trong đó dung môi không được sử dụng.
11. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn theo điểm 1, trong đó phương pháp này bao gồm quá trình khuấy.
12. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn theo điểm 1, trong đó phương pháp này bao gồm quá trình nghiền thành bột và/hoặc nghiền.
13. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn theo điểm 1, trong đó nhiệt độ của quá trình trộn, khuấy, nghiền thành bột và/hoặc nghiền nằm trong khoảng từ 20 đến 80°C trong khi trộn, khuấy, nghiền thành bột và/hoặc nghiền.
14. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn theo điểm 1, trong đó, trong nguyên liệu thô, hợp chất Li-S-X chứa lithi sulfua, lưu huỳnh nguyên tố, phospho halogenua, phospho thiohalogenua, lithi halogenua, halogen nguyên tố, hoặc hỗn hợp của chúng.
15. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm thăng hoa phospho đỏ để thu được phospho vàng trước khi trộn, khuấy, nghiền thành bột, và/hoặc nghiền.
16. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn theo điểm 1, trong đó nguyên liệu thô không chứa phospho sulfua.

17. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn theo điểm 1, trong đó, nguyên liệu thô không chứa tetraphospho heptasulfua (P_4S_7) và tetraphospho nonasulfua (P_4S_9).

18. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn theo điểm 1, trong đó nguyên liệu thô chứa nhỏ hơn hoặc bằng 30 phần khối lượng phospho sulfua so với 100 phần phospho vàng.

19. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn theo điểm 1, trong đó nguyên liệu thô chứa nhỏ hơn hoặc bằng 15 phần khối lượng phospho sulfua so với 100 phần phospho vàng.

20. Phương pháp sản xuất chất điện phân rắn theo điểm 1, trong đó so với 100 phần khối lượng phospho vàng, nguyên liệu thô chứa nhỏ hơn hoặc bằng 30 phần khối lượng các thể thù hình khác của phospho.

1/2

Fig.1

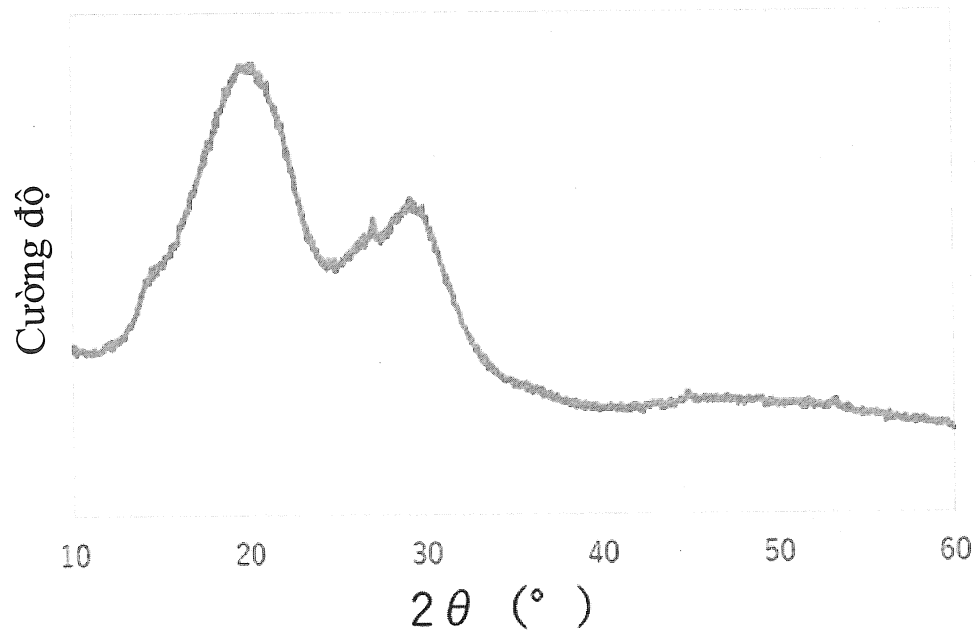
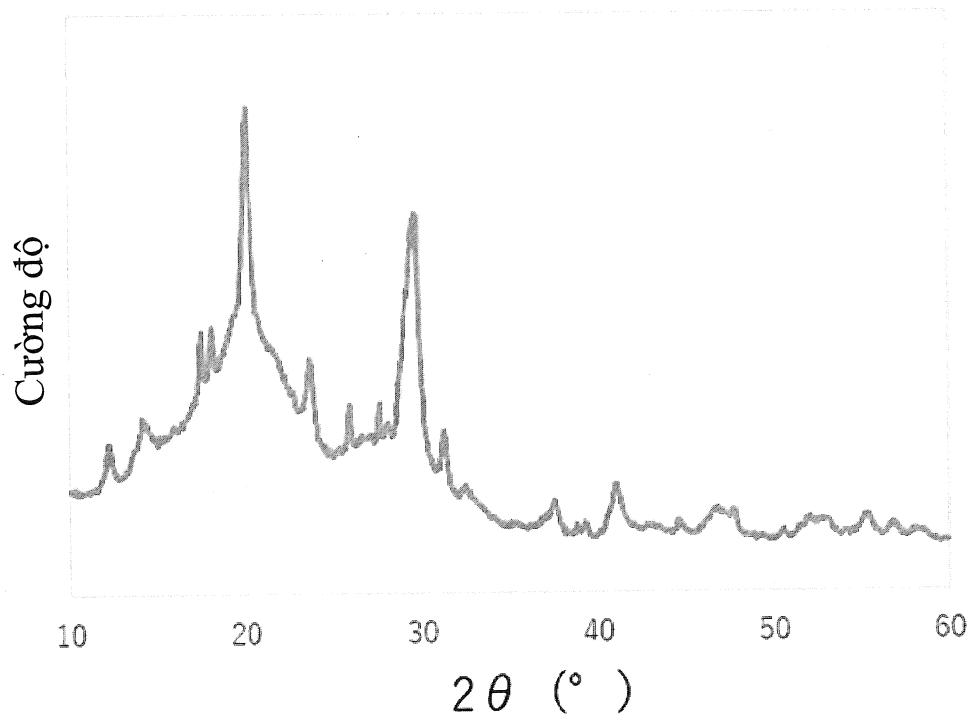


Fig.2



2/2

Fig.3

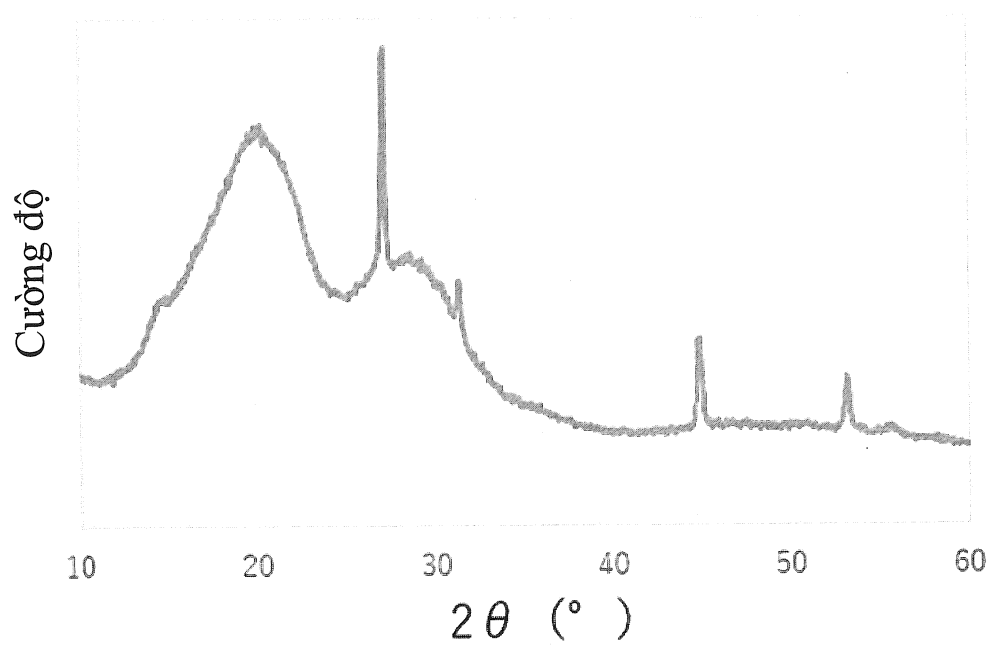


Fig.4

