



(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)



1-0043525

(51)⁷ H01M 4/58; C01B 25/45; H01M 4/36

(13) B

(21) 1-2018-00980

(22) 08/03/2018

(30) 2017-059496 24/03/2017 JP

(45) 25/02/2025 443

(43) 25/09/2018 366A

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

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

(72) YASUMIISHI, Hirofumi (JP); YAMAYA, Ryuuta (JP).

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

(54) VẬT LIỆU ĐIỆN CỰC DÙNG CHO PIN SẠC THỨ CẤP ION-LITHI VÀ
PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT VẬT LIỆU ĐIỆN CỰC NÀY, ĐIỆN CỰC DÙNG
CHO PIN SẠC THỨ CẤP ION-LITHI VÀ PIN SẠC THỨ CẤP ION-LITHI

(21) 1-2018-00980

(57) Sáng chế đề cập đến vật liệu điện cực, phương pháp sản xuất vật liệu điện cực và pin sạc thứ cấp ion-lithi. Vật liệu điện cực bao gồm hạt vô cơ và màng chứa cacbon phủ bề mặt hạt vô cơ, trong đó lượng cacbon nằm trong khoảng từ 0,8 đến 2,5% theo khối lượng, và thể tích các vi lỗ trong khoảng đường kính vi lỗ từ 2 đến 200 nm nằm trong khoảng từ 3×10^{-2} đến $3 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g}$. Phương pháp sản xuất vật liệu điện cực bao gồm bước ngâm hạt vô cơ trong dung dịch nước, bước tạo huyền phù bao gồm hạt vô cơ được ngâm trong dung dịch nước, tiền chất màng chứa cacbon, và nước, bước tạo chất được sấy khô của huyền phù, và bước nung chất được sấy khô trong môi trường không oxy hóa, trong đó lượng tiền chất màng chứa cacbon được pha trộn trong hạt vô cơ nằm trong khoảng từ 1,0 đến 5,0 phần theo khối lượng. Pin sạc thứ cấp ion-lithi bao gồm cực âm là điện cực; cực dương; và chất điện ly không phải là nước.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến vật liệu điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi và phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi này, điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi, và pin sạc thứ cấp ion-lithi.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Gần đây, theo sự phát triển nhanh chóng của kỹ thuật năng lượng sạch, cần có các nỗ lực để tạo nên môi trường thân thiện với trái đất chẳng hạn như việc phân phối các sản phẩm giảm phụ thuộc vào xăng dầu, không tạo chất thải, và tiết kiệm năng lượng. Cụ thể, gần đây, pin sạc lưu trữ dung lượng lớn cấp năng lượng điện đến các phương tiện chạy bằng điện, pin sạc lưu trữ dung lượng lớn cấp năng lượng điện trong trường hợp khẩn cấp hoặc thiên tai, và pin sạc thứ cấp cấp năng lượng điện đến các thiết bị thông tin di động, các thiết bị đầu cuối thông tin di động, và các thiết bị tương tự đã thu hút sự chú ý. Đối với pin sạc thứ cấp, chẳng hạn như pin sạc chì, pin sạc kiềm, pin sạc ion-lithi, và các loại pin sạc tương tự là đã biết. Cụ thể, pin sạc ion-lithi có khả năng đạt được việc giảm kích thước, giảm khối lượng, và có dung lượng cao hơn và, hơn nữa, có các đặc tính tuyệt vời chẳng hạn như hiệu suất cao và mật độ năng lượng cao. Do các yếu tố này, pin sạc thứ cấp ion-lithi đã được thương mại hóa như nguồn năng lượng hiệu suất cao cấp cho các thiết bị điện chủ yếu bao gồm phương tiện chạy bằng điện, và việc phát triển hoạt tính đang được tiến hành trên thế giới liên quan đến vật liệu dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi thế hệ tiếp theo.

Ngoài ra, gần đây, khi sự kết hợp của pin sạc lưu trữ dung lượng lớn cấp năng lượng điện và hệ thống quản lý năng lượng gia đình, nhà ở (HEMS: Home Energy Management Systems) đã thu hút sự chú ý. HEMS là hệ thống quản lý

điều khiển tự động, tối ưu hóa việc cấp và nhu cầu về năng lượng điện, và tương tự và tiêu thụ một cách thông minh năng lượng nhờ tích hợp thông tin liên quan đến các hệ thống điều khiển và điện trong nhà chẳng hạn như các ứng dụng nhà ở thông minh, phương tiện chạy bằng điện, và việc tạo ra năng lượng pin mặt trời.

Các vật liệu hoạt tính điện cực thường được sử dụng dùng cho các catot của pin sạc ion-lithi được sử dụng trong thực tế ở thời điểm hiện tại là LiCoO_2 và LiMnO_2 . Tuy nhiên, Co không phân bố đều trong trái đất và là tài nguyên hiếm, và do đó, trong trường hợp một lượng lớn Co được sử dụng, có vấn đề là giá thành sản phẩm tăng và việc cấp ổn định trở nên khó khăn. Do đó, đối với việc thay thế các vật liệu hoạt tính catot cho LiCoO_2 , việc nghiên cứu và phát triển hoạt tính đang được tiến hành liên quan đến các vật liệu hoạt tính catot chẳng hạn như LiMn_2O_4 trên cơ sở spinen, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ bậc ba, lithi sắt oxit (LiFeO_2), và lithi sắt phosphat (LiFePO_4). Trong số các vật liệu catot này, LiFePO_4 có cấu trúc olivin làm vật liệu catot đã thu hút sự chú ý không chỉ an toàn mà còn không có vấn đề từ quan điểm tài nguyên và giá thành sản phẩm. Các vật liệu catot trên cơ sở olivin được biểu diễn bởi công thức LiFePO_4 bao gồm phospho làm nguyên tố cấu thành và tạo nên liên kết cộng hóa trị mạnh với oxy. Do đó, so với các vật liệu catot chẳng hạn như LiCoO_2 , vật liệu catot trên cơ sở olivin là vật liệu không tạo mối lo ngại về việc sinh ra oxy ở nhiệt độ cao, cũng không tạo mối lo ngại về nguy cơ môi lửa do sự oxy hóa và sự phân ly của các dung dịch điện ly, và có độ an toàn tuyệt vời.

Tuy nhiên, trong LiFePO_4 có các hiệu quả nêu trên, có vấn đề về độ dẫn điện tử kém. Độ dẫn điện tử kém này được xem là kết quả từ sự khuếch tán chậm các ion lithi trong vật liệu hoạt tính mà được cho là do cấu trúc và độ dẫn điện tử thấp. Do đó, khi vật liệu điện cực có độ dẫn điện tử tăng, ví dụ, vật liệu điện cực trong đó các hạt sơ cấp của vật liệu hoạt tính điện cực được làm bằng $\text{Li}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{PO}_4$ (A biểu diễn một hoặc nhiều hơn một nguyên tố được lựa chọn từ nhóm bao gồm Co, Mn, Ni, Fe, Cu, và Cr, B biểu diễn một hoặc nhiều hơn một nguyên tố được lựa chọn từ nhóm bao gồm Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zn, B, Al, Ga, In,

Si, Ge, Sc, Y, và các nguyên tố đất hiếm, $0 < x < 2$, $0 < y < 1,0$, và $0 \leq z < 1,5$) được thu thập lại để tạo nên hạt sơ cấp, cacbon xen kẽ giữa các hạt sơ cấp làm chất dẫn điện tử, và bề mặt của vật liệu hoạt tính điện cực được phủ bởi màng chứa cacbon đã được bộc lộ. Ngoài ra, đối với phương pháp sản xuất vật liệu điện cực, phương pháp trong đó huyền phù bao gồm vật liệu hoạt tính điện cực hoặc tiền chất của vật liệu hoạt tính điện cực và hợp chất hữu cơ được phun và được sấy khô để tạo ra vật thể dạng hạt, và vật thể dạng hạt được xử lý nhiệt trong môi trường không oxy hóa ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 500°C và nhỏ hơn hoặc bằng 1000°C đã được bộc lộ (ví dụ, dựa vào công bố đơn sáng chế Nhật Bản số 2004-014340, công bố đơn sáng chế Nhật Bản số 2004-014341, và công bố đơn sáng chế Nhật Bản số 2001-015111).

Ngoài ra, vật liệu catot dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi trong đó hàm lượng cacbon trong phức hệ LiFePO_4 và cacbon được thiết đặt nằm trong khoảng từ 1 đến 20% theo khối lượng (dựa vào công bố đơn sáng chế Nhật Bản số 2006-032241), vật liệu hoạt tính catot dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi được làm bằng khối kết tụ phosphat chứa lithi có đường kính hạt trung bình là nhỏ hơn hoặc bằng $3\text{ }\mu\text{m}$ thu được nhờ phủ phosphat chứa lithi có đường kính hạt trung bình là nhỏ hơn hoặc bằng $1\text{ }\mu\text{m}$ với chất liên kết cacbon và tạo hạt phosphat chứa lithi (dựa vào công bố đơn sáng chế Nhật Bản số 2009-048958), và tài liệu tương tự đã được bộc lộ. Trong các vật liệu hoạt tính catot này, mật độ của vật thể dạng hạt tăng, nhờ đó có thể phủ vật liệu hoạt tính catot với màng chứa cacbon theo độ dày đồng đều và tăng các đặc tính của pin sạc. Ngoài ra, mật độ được tăng cường, nhờ đó mật độ của vật liệu hoạt tính catot trong các điện cực có thể tăng, và dung lượng có thể tăng, và hơn nữa, sự tăng mật độ rút ngắn khoảng cách khuếch tán của các ion lithi, gia tăng tính khuếch tán của các ion lithi, và có thể tăng độ dẫn ion trong các catot.

Tuy nhiên, trong những năm gần đây, ngay cả đối với các vật liệu điện cực dùng cho pin sạc ion-lithi, có nhu cầu phát triển thêm các đặc tính tốc độ nhanh và các đặc tính chu kỳ, và cụ thể, có nhu cầu về việc tăng các đặc tính tốc độ

nhanh ở nhiệt độ thấp. Tuy nhiên, trong các vật liệu điện cực theo công bố đơn sáng chế Nhật Bản số 2004-014340, công bố đơn sáng chế Nhật Bản số 2004-014341, công bố đơn sáng chế Nhật Bản số 2001-015111, công bố đơn sáng chế Nhật Bản số 2006-032241, và công bố đơn sáng chế Nhật Bản số 2009-048958, vì lượng lớn cacbon dư thừa ngoài màng chứa cacbon vẫn còn xung quanh vật liệu hoạt tính điện cực, lượng cacbon dư thừa ngoài màng chứa cacbon tăng, và do đó khoảng cách giữa các hạt vật liệu hoạt tính có màng chứa cacbon tăng, và điện trở tiếp xúc giữa các hạt vật liệu hoạt tính tăng. Do đó, các vật liệu điện cực theo công bố đơn sáng chế Nhật Bản số 2004-014340, công bố đơn sáng chế Nhật Bản số 2004-014341, công bố đơn sáng chế Nhật Bản số 2001-015111, công bố đơn sáng chế Nhật Bản số 2006-032241, và công bố đơn sáng chế Nhật Bản số 2009-048958 có vấn đề là các đặc tính tốc độ nhanh bị suy giảm.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đã được thực hiện dựa vào việc xem xét các tình huống nêu trên, và mục đích của sáng chế là đề xuất vật liệu điện cực có khả năng tăng các đặc tính tốc độ nhanh ở nhiệt độ thấp, phương pháp sản xuất vật liệu điện cực, điện cực bao gồm vật liệu điện cực, và pin sạc thứ cấp ion-lithi bao gồm điện cực.

Các tác giả sáng chế và cộng sự đã thực hiện các nghiên cứu sáng tạo để giải quyết các vấn đề nêu trên. Kết quả là, đã phát hiện ra rằng, khi lượng cacbon trong các vật liệu điện cực và thể tích của các vi lỗ có đường kính vi lỗ nằm trong khoảng định trước được kiểm soát, có thể tăng các đặc tính tốc độ nhanh của pin sạc thứ cấp ion-lithi ở nhiệt độ thấp. Ngoài ra, trên cơ sở phát hiện này, các tác giả sáng chế đã hoàn thành sáng chế. Nghĩa là sáng chế được mô tả như dưới đây.

[1] Vật liệu điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi bao gồm: hạt vô cơ được biểu diễn bởi công thức chung $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($0,05 \leq x \leq 1,0$, $0 \leq y \leq 0,14$, ở đây, M biểu diễn ít nhất một nguyên tố được lựa chọn từ Mg, Ca, Co, Sr, Ba, Ti, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, và các nguyên tố đất hiếm); và màng chứa cacbon

phủ bề mặt của hạt vô cơ, trong đó lượng cacbon lớn hơn hoặc bằng 0,8% theo khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 2,5% theo khối lượng, và thể tích của các vi lỗ nằm trong khoảng đường kính vi lỗ lớn hơn hoặc bằng 2 nm và nhỏ hơn hoặc bằng 200 nm là lớn hơn hoặc bằng $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $3 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g}$.

[2] Vật liệu điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi theo mục [1], trong đó điện trở bột là nhỏ hơn hoặc bằng $1000 \Omega \cdot \text{cm}$.

[3] Vật liệu điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi theo mục [2], trong đó trị số D3/D1 được đo bởi phương pháp quang phổ Raman là lớn hơn hoặc bằng 0,58 hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 0,67.

[4] Phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi, phương pháp bao gồm các bước: bước ngâm hạt vô cơ được biểu diễn bởi công thức chung $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($0,05 \leq x \leq 1,0$, $0 \leq y \leq 0,14$, ở đây, M biểu diễn ít nhất một nguyên tố được lựa chọn từ Mg, Ca, Co, Sr, Ba, Ti, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, và các nguyên tố đất hiếm) trong dung dịch nước có pH lớn hơn hoặc bằng 7,3 và nhỏ hơn hoặc bằng 10,0; bước tạo huyền phù bao gồm hạt vô cơ được ngâm trong dung dịch nước, tiền chất màng chứa cacbon, và nước; bước tạo chất được sấy khô của huyền phù nhờ sấy khô huyền phù; và bước nung chất được sấy khô trong môi trường không oxy hóa ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 500°C và nhỏ hơn hoặc bằng 1000°C , trong đó lượng tiền chất màng chứa cacbon được pha trộn trong 100 phần theo khối lượng của hạt vô cơ dưới dạng nguyên tố cacbon là lớn hơn hoặc bằng 1,0 phần theo khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 5,0 phần theo khối lượng.

[5] Điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi bao gồm: vật liệu điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [3].

[6] Pin sạc thứ cấp ion-lithi bao gồm: catot; anot; và chất điện ly không phải là nước, trong đó catot là điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi theo mục [5].

Theo sáng chế, có thể đề xuất vật liệu điện cực có khả năng tăng các đặc tính tốc độ nhanh ở nhiệt độ thấp, điện cực bao gồm vật liệu điện cực, vật liệu điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi bao gồm điện cực, điện cực bao gồm vật liệu điện cực, và pin sạc thứ cấp ion-lithi bao gồm điện cực này.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở phương án sau đây.

Vật liệu điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi

Vật liệu điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi (sau đây, được gọi đơn giản là vật liệu điện cực) theo phương án của sáng chế bao gồm hạt vô cơ được biểu diễn bởi công thức chung $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($0,05 \leq x \leq 1,0$, $0 \leq y \leq 0,14$, ở đây, M biểu diễn ít nhất một nguyên tố được lựa chọn từ Mg, Ca, Co, Sr, Ba, Ti, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, và các nguyên tố đất hiếm); và màng chứa cacbon phủ bề mặt của hạt vô cơ, lượng cacbon lớn hơn hoặc bằng 0,8% theo khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 2,5% theo khối lượng, thể tích của các vi lỗ nằm trong khoảng đường kính vi lỗ lớn hơn hoặc bằng 2 nm và nhỏ hơn hoặc bằng 10 nm là lớn hơn hoặc bằng $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $3 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g}$. Do đó, có thể giảm lượng cacbon dư thừa ngoài màng chứa cacbon và rút ngắn khoảng cách giữa các hạt vật liệu hoạt tính được phủ bởi màng chứa cacbon, và độ dẫn điện tử giữa các hạt vật liệu hoạt tính có thể tăng. Ngoài ra, có thể cấp điện tử đến các điểm phản ứng ở tốc độ nhanh và nhận biết các vật liệu điện cực thỏa mãn các đặc tính tốc độ nhanh ở nhiệt độ thấp.

Hạt vô cơ

Hạt vô cơ được sử dụng trong vật liệu điện cực theo phương án của sáng chế là hạt vô cơ được biểu diễn bởi công thức chung $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($0,05 \leq x \leq 1,0$, $0 \leq y \leq 0,14$, ở đây, M biểu diễn ít nhất một nguyên tố được lựa chọn từ Mg, Ca, Co, Sr, Ba, Ti, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, và các nguyên tố đất hiếm). Trong khi đó, nguyên tố đất hiếm dùng để chỉ 15 nguyên tố La, Ce, Pr, Nd, Pm,

Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, và Lu thuộc các chuỗi lantan. Ngoài ra, hạt vô cơ được sử dụng trong vật liệu điện cực theo phương án của sáng chế có thể là một loại hạt vô cơ được biểu diễn bởi công thức chung $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ hoặc hạt vô cơ được tạo nên dưới dạng kết hợp của hai hoặc nhiều hơn hai loại của nó.

Diện tích bề mặt cụ thể của hạt vô cơ tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng $5 \text{ m}^2/\text{g}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $20 \text{ m}^2/\text{g}$ và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng $9 \text{ m}^2/\text{g}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $13 \text{ m}^2/\text{g}$. Khi diện tích bề mặt cụ thể của hạt vô cơ là lớn hơn hoặc bằng $5 \text{ m}^2/\text{g}$, thời gian cần để các ion lithi và điện tử di chuyển trong các hạt vô cơ được rút ngắn, và có thể tạo ra các đặc tính hiệu suất có lợi của pin sạc thứ cấp ion-lithi. Khi diện tích bề mặt cụ thể của hạt vô cơ là nhỏ hơn hoặc bằng $20 \text{ m}^2/\text{g}$, có thể hạn chế khối lượng của màng chứa cacbon tăng do sự tăng diện tích bề mặt cụ thể của hạt vô cơ và tăng dung lượng nạp và phóng.

Màng chứa cacbon

Màng chứa cacbon phủ bề mặt của hạt vô cơ và làm tăng độ dẫn điện tử của vật liệu điện cực. Tỷ lệ phủ của màng chứa cacbon tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 50% và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 70%. Khi tỷ lệ phủ của màng chứa cacbon là lớn hơn hoặc bằng 50%, điện tử cấp từ màng chứa cacbon trở nên có lợi, phản ứng kẹp và nhả kẹp của các ion lithi ở các điểm phản ứng trên bề mặt của hạt vô cơ trở nên nhanh, và các đặc tính hiệu suất cũng tăng.

Tỷ lệ phủ của màng chứa cacbon có thể được đo nhờ sử dụng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), kính quang phổ tán sắc tia năng lượng X (EDX), hoặc thiết bị tương tự.

Độ dày màng trung bình của màng chứa cacbon tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,5 nm và nhỏ hơn hoặc bằng 3,0 nm và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 1,0 nm và nhỏ hơn hoặc bằng 2,0 nm. Khi độ dày màng trung bình của màng chứa cacbon là lớn hơn hoặc bằng 0,5 nm, có thể đảm bảo độ dẫn điện tử của vật liệu điện cực một cách đầy đủ, kết quả là, điện trở bên trong của pin sạc giảm, và có thể hạn chế điện áp rơi ở tốc độ nạp-phóng cao. Khi độ dày màng trung

bình của màng chứa cacbon là nhỏ hơn hoặc bằng 3,0 nm, có thể hạn chế điện áp rơi ở tốc độ nạp phóng cao được gây ra do tăng khoảng cách dịch chuyển của các ion lithi trong màng chứa cacbon có tốc độ khuếch tán chậm của các ion lithi.

Trong khi đó, “điện trở bên trong” được nêu ra ở đây chủ yếu dùng để chỉ tổng điện trở di chuyển nạp và điện trở di chuyển ion lithi. Điện trở di chuyển nạp tỷ lệ nghịch với độ dày màng của màng chứa cacbon và mật độ và độ kết tinh của màng chứa cacbon, và điện trở di chuyển ion lithi tỷ lệ nghịch với độ dày màng của màng chứa cacbon và mật độ và độ kết tinh của màng chứa cacbon.

Đối với phương pháp đánh giá điện trở bên trong, ví dụ, phương pháp dòng nghỉ (current-rest) hoặc tương tự được sử dụng. Trong phương pháp dòng nghỉ, điện trở bên trong được đo là tổng điện trở dây, điện trở tiếp xúc, điện trở di chuyển nạp, điện trở di chuyển ion lithi, điện trở phản ứng lithi trong các catot và các anot, điện trở liên cực được xác định bởi khoảng cách giữa các catot và các anot, sự solvat hóa của các ion lithi, điện trở liên quan đến sự khử solvat hóa, và sự giao pha điện ly rắn (SEI) điện trở di chuyển của các ion lithi.

Tỷ lệ phủ của màng chứa cacbon đối với hạt vô cơ tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 60% và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 80% và nhỏ hơn hoặc bằng 95%. Khi tỷ lệ phủ của màng chứa cacbon là lớn hơn hoặc bằng 60%, hiệu quả phủ của màng chứa cacbon thu được một cách đầy đủ.

Độ dày màng của màng chứa cacbon có thể được đo nhờ sử dụng kính hiển vi điện tử truyền.

Mật độ của màng chứa cacbon, được tính sử dụng lượng cacbon trong màng chứa cacbon, độ dày màng trung bình của màng chứa cacbon, tỷ lệ phủ của màng chứa cacbon, và diện tích bề mặt cụ thể của vật liệu điện cực, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,3 g/cm³ và nhỏ hơn hoặc bằng 1,5 g/cm³ và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,4 g/cm³ và nhỏ hơn hoặc bằng 1,0 g/cm³.

Ở đây, các lý do để giới hạn mật độ của màng chứa cacbon nằm trong

khoảng nêu trên như sau. Khi mật độ của màng chứa cacbon, được tính sử dụng lượng cacbon trong màng chứa cacbon, là lớn hơn hoặc bằng $0,3 \text{ g/cm}^3$, màng chứa cacbon thể hiện độ dẫn điện tử đầy đủ. Mặt khác, khi mật độ của màng chứa cacbon là nhỏ hơn hoặc bằng $1,5 \text{ g/cm}^3$, lượng tinh thể graphit mịn được làm bằng cấu trúc dạng lớp trong màng chứa cacbon nhỏ, và do đó tinh thể graphit mịn không tạo ra trở ngại lập thể trong suốt quá trình khuếch tán của các ion lithi trong màng chứa cacbon. Do đó, điện trở di chuyển ion-lithi không tăng. Kết quả là, điện trở bên trong của pin sạc thứ cấp ion-lithi không tăng, và điện áp không rơi ở tốc độ nạp phóng cao của pin sạc thứ cấp ion-lithi.

Lượng cacbon

Lượng cacbon trong vật liệu điện cực tốt hơn lớn hơn hoặc bằng $0,8\%$ theo khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng $2,5\%$ theo khối lượng, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng $0,9\%$ theo khối lượng và $2,0\%$ theo khối lượng hoặc thấp hơn, và còn tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng $1,0\%$ theo khối lượng và $1,5\%$ theo khối lượng hoặc thấp hơn.

Khi lượng cacbon trong vật liệu điện cực thấp hơn $0,8\%$ theo khối lượng, không thể tăng độ dẫn điện tử của vật liệu điện cực, và có trường hợp các đặc tính hiệu suất cao suy giảm. Ngoài ra, khi lượng cacbon trong vật liệu điện cực lớn hơn $2,5\%$ theo khối lượng, có trường hợp lượng cacbon không góp phần làm tăng độ dẫn điện tử và do đó dung lượng nạp và phóng giảm.

Thể tích của các vi lỗ

Thể tích của các vi lỗ có đường kính vi lỗ nằm trong khoảng lớn hơn hoặc bằng 2 nm và nhỏ hơn hoặc bằng 200 nm trong vật liệu điện cực là lớn hơn hoặc bằng $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $3 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g}$, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng $4 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $2,7 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g}$, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng $4,5 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $2,5 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g}$.

Khi thể tích của các vi lỗ có đường kính vi lỗ nằm trong khoảng lớn hơn hoặc bằng 2 nm và nhỏ hơn hoặc bằng 200 nm trong vật liệu điện cực thấp hơn

$3 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ hoặc lớn hơn $3 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g}$, ít nhất một trong số các đặc tính tốc độ nhanh hoặc các đặc tính chu kỳ trở nên kém.

Điện trở bột

Điện trở bột của vật liệu điện cực tốt hơn là $1000 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là $900 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ hoặc thấp hơn, và còn tốt hơn nữa là $870 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ hoặc thấp hơn. Điện trở bột của vật liệu điện cực có thể được đo sử dụng phương pháp đo bốn điểm trong đó vật liệu điện cực được đưa vào khuôn và được ép ở áp suất 16 kN để tạo ra khối rắn chắc và bốn đầu dò được đưa vào tiếp xúc với bề mặt của khối rắn chắc.

Khi điện trở bột của vật liệu điện cực là $1000 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ hoặc thấp hơn, có thể tăng độ dẫn điện tử của các điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi mà vật liệu điện cực được phủ lên đó và tạo ra các đặc tính tốc độ nhanh ở nhiệt độ thấp có lợi.

Lượng cacbon dư thừa

Như nêu trên, khi lượng cacbon dư thừa ngoài màng chứa cacbon tăng, khoảng cách giữa các hạt vật liệu hoạt tính có màng chứa cacbon tăng, và điện trở tiếp xúc giữa các hạt vật liệu hoạt tính tăng. Lượng cacbon dư thừa ngoài màng chứa cacbon được bao gồm trong vật liệu điện cực (sau đây, được gọi là lượng cacbon dư thừa) có thể được đánh giá sử dụng trị số $D3/D1$ được đo bởi phương pháp quang phổ Raman. Trong khi đó $D3$ là chiều cao giữa các ngọn của dải G và các đỉnh của dải D xuất hiện gần 550 đến 680 cm^{-1} trong laser ánh sáng nhìn thấy ở bước sóng 532 nm , và $D1$ là chiều cao của đỉnh dải D xuất hiện gần 1200 đến $1,400 \text{ cm}^{-1}$ trong laser ánh sáng nhìn thấy ở bước sóng 532 nm .

Trị số $D3/D1$ được đo bởi phương pháp quang phổ Raman tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng $0,58$ và $0,67$ hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng $0,58$ và $0,63$ hoặc thấp hơn, và còn tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng $0,58$ và $0,60$ hoặc thấp hơn. Khi trị số $D3/D1$ được đo bởi phương pháp quang phổ Raman là lớn hơn hoặc bằng $0,58$ và $0,67$ hoặc thấp hơn, có thể giảm lượng

cacbon dư thừa ngoài màng chứa cacbon và rút ngắn khoảng cách giữa các hạt vật liệu hoạt tính được phủ bởi màng chứa cacbon, và độ dẫn điện tử giữa các hạt vật liệu hoạt tính có thể tăng. Ngoài ra, có thể cấp điện tử đến các điểm phản ứng ở tốc độ cao và nhận biết các vật liệu điện cực thỏa mãn các đặc tính tốc độ nhanh ở nhiệt độ thấp.

Đường kính hạt sơ cấp trung bình

Đường kính hạt sơ cấp trung bình của vật liệu điện cực theo phương án của sáng chế tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng $0,01\ \mu\text{m}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $5\ \mu\text{m}$ và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng $0,02\ \mu\text{m}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $2\ \mu\text{m}$.

Khi đường kính hạt sơ cấp trung bình của vật liệu điện cực là lớn hơn hoặc bằng $0,01\ \mu\text{m}$, việc tăng diện tích bề mặt cụ thể của vật liệu điện cực hạn chế sự tăng khối cacbon cần thiết, và có thể hạn chế sự giảm dung lượng nạp và phóng của pin sạc thứ cấp ion-lithi. Mặt khác, khi đường kính hạt sơ cấp trung bình của vật liệu điện cực là nhỏ hơn hoặc bằng $5\ \mu\text{m}$, có thể hạn chế sự kéo dài thời gian cần để các ion lithi hoặc điện tử di chuyển trong vật liệu điện cực. Do đó, có thể hạn chế sự suy giảm các đặc tính hiệu suất được gây ra bởi sự tăng điện trở bên trong của pin sạc thứ cấp ion-lithi.

Đường kính hạt sơ cấp trung bình

Đường kính hạt sơ cấp trung bình của các hạt được kết tụ của vật liệu điện cực được tạo nên bởi khối kết tụ các hạt sơ cấp của vật liệu điện cực tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng $0,5\ \mu\text{m}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $20\ \mu\text{m}$ và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng $0,7\ \mu\text{m}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $10\ \mu\text{m}$. Khi đường kính hạt sơ cấp trung bình của các hạt được kết tụ là lớn hơn hoặc bằng $0,5\ \mu\text{m}$, có thể hạn chế lượng chất phụ trợ dẫn điện và chất liên kết được pha trộn trong suốt quá trình tổng hợp bột nhão để tạo nên điện cực nhờ pha trộn vật liệu điện cực, chất phụ trợ dẫn điện, nhựa liên kết (chất liên kết), và dung môi, và có thể tăng dung lượng pin sạc của pin sạc thứ cấp ion-lithi trên mỗi đơn vị khối lượng của lớp vật liệu điện cực. Mặt khác, khi đường kính hạt sơ cấp trung bình của các hạt

được kết tụ là nhỏ hơn hoặc bằng 20 μm , có thể tăng độ phân tán và độ đồng nhất của chất phụ trợ dẫn điện hoặc chất liên kết trong lớp vật liệu điện cực. Kết quả là, pin sạc thứ cấp ion-lithi mà vật liệu điện cực theo phương án của sáng chế được sử dụng trong đó có khả năng tăng dung lượng phóng trong quá trình nạp và phóng tốc độ cao.

Phương pháp sản xuất vật liệu điện cực

Phương pháp sản xuất vật liệu điện cực theo phương án của sáng chế bao gồm bước (A) ngâm hạt vô cơ được biểu diễn bởi công thức chung $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($0,05 \leq x \leq 1,0$, $0 \leq y \leq 0,14$, ở đây, M biểu diễn ít nhất một nguyên tố được lựa chọn từ Mg, Ca, Co, Sr, Ba, Ti, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, và các nguyên tố đất hiếm) trong dung dịch nước có pH lớn hơn hoặc bằng 7,5 và nhỏ hơn hoặc bằng 10,0, bước (B) tạo huyền phù bao gồm hạt vô cơ được ngâm trong dung dịch nước, tiền chất màng chứa cacbon, và nước, bước (C) tạo chất được sấy khô của huyền phù nhờ sấy khô huyền phù, và bước (D) nung chất được sấy khô trong môi trường không oxy hóa ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 500°C và nhỏ hơn hoặc bằng 1000°C .

Bước (A)

Trong bước (A), hạt vô cơ được biểu diễn bởi công thức chung $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($0,05 \leq x \leq 1,0$, $0 \leq y \leq 0,14$, ở đây, M biểu diễn ít nhất một nguyên tố được lựa chọn từ Mg, Ca, Co, Sr, Ba, Ti, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, và các nguyên tố đất hiếm) được ngâm trong dung dịch nước có pH lớn hơn hoặc bằng 7,5 và nhỏ hơn hoặc bằng 10,0.

Hạt vô cơ được sử dụng trong phương pháp sản xuất vật liệu điện cực được biểu diễn bởi công thức chung $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($0,05 \leq x \leq 1,0$, $0 \leq y \leq 0,14$, ở đây, M biểu diễn ít nhất một nguyên tố được lựa chọn từ Mg, Ca, Co, Sr, Ba, Ti, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, và các nguyên tố đất hiếm).

Ví dụ, $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ có thể thu được nhờ tổng hợp thủy nhiệt hỗn hợp dạng huyền phù thu được nhờ pha trộn nguồn Li, muối sắt hóa trị hai, hợp

chất phosphat, và nước sử dụng bình kín chịu được áp suất. Nguồn Li là, ví dụ, một muối được lựa chọn từ nhóm bao gồm các muối lithi chẳng hạn như lithi axetat (LiCH_3COO) và lithi clorua (LiCl) và lithi hydroxit (LiOH). Các ví dụ về muối sắt hóa trị hai bao gồm sắt (II) clorua (FeCl_2), sắt (II) axetat ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), sắt (II) sulfat (FeSO_4), và tương tự. Các ví dụ về hợp chất phosphat bao gồm axit phosphoric (H_3PO_4), amoni dihydro phosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), diamoni phosphat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), và tương tự.

Dung dịch

pH của dung dịch nước trong đó hạt vô cơ được ngâm là lớn hơn hoặc bằng 7,3 và nhỏ hơn hoặc bằng 10,0, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 7,5 và nhỏ hơn hoặc bằng 9,5, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 7,6 và nhỏ hơn hoặc bằng 9,2.

Khi pH của dung dịch nước trong đó hạt vô cơ được ngâm thấp hơn 7,3 hoặc cao hơn 10,0, có trường hợp khó tạo ra sắt oxit mịn trên bề mặt của hạt vô cơ. Trong khi đó sắt oxit được tạo ra trong bước (B) bị giảm bởi hydro được sinh ra từ hợp chất hữu cơ trong suốt quá trình nung chất được sấy khô được mô tả dưới đây, sắt oxit được loại bỏ khỏi vật liệu điện cực, các vi lỗ được tạo nên trong màng chứa cacbon phủ bề mặt của hạt vô cơ, và cacbon dư thừa có khả năng bị oxy hóa và bị phân hủy trong bước nung, nhờ đó có thể điều khiển thể tích của các vi lỗ có đường kính vi lỗ nằm trong khoảng lớn hơn hoặc bằng 2 nm và nhỏ hơn hoặc bằng 200 nm trong vật liệu điện cực đến lớn hơn hoặc bằng $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $3 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g}$.

Dung dịch nước trong đó hạt vô cơ được ngâm không bị giới hạn cụ thể miễn là pH của dung dịch nước là lớn hơn hoặc bằng 7,3 và nhỏ hơn hoặc bằng 10,0, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 7,5 và nhỏ hơn hoặc bằng 9,5, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 7,6 và nhỏ hơn hoặc bằng 9,2. Dung dịch nước, ví dụ, dung dịch nước bao gồm ít nhất một nguyên tố được lựa chọn từ nhóm bao gồm LiOH và NH_3 .

Khoảng thời gian ngâm mà trong đó hạt vô cơ được ngâm tốt hơn là dài

hơn hoặc bằng 1 tiếng và ngắn hơn hoặc bằng 24 tiếng và tốt hơn nữa là dài hơn hoặc bằng 2 tiếng và ngắn hơn hoặc bằng 12 tiếng từ quan điểm tạo ra đầy đủ sắt oxit từ hạt vô cơ.

Bước (B)

Trong bước (B), huyền phù bao gồm hạt vô cơ được ngâm trong dung dịch nước, tiền chất màng chứa cacbon, và nước được tạo ra.

Lượng tiền chất màng chứa cacbon được pha trộn trong 100 phần theo khối lượng hạt vô cơ dưới dạng nguyên tố cacbon là lớn hơn hoặc bằng 1,0 phần theo khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 5,0 phần theo khối lượng và tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 2,5 phần theo khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 10 phần theo khối lượng. Khi lượng tiền chất màng chứa cacbon được pha trộn trong 100 phần theo khối lượng của hạt vô cơ dưới dạng nguyên tố cacbon là lớn hơn hoặc bằng 1,0 phần theo khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 5,0 phần theo khối lượng, có thể thiết đặt lượng cacbon trong vật liệu điện cực đến lớn hoặc xấp xỉ bằng 0,8% theo khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 2,5% theo khối lượng.

Các ví dụ về hợp chất hữu cơ được sử dụng làm tiền chất màng chứa cacbon bao gồm rượu polyvinyl (PVA), polyvinylpyrrolidon, xenluloza, tinh bột, gelatin, cacboxymetyl xenluloza, metyl xenluloza, hydroxymetyl xenluloza, hydroxyetyl xenluloza, polystyren sulfonat, polyacrylamit, polyvinyl axetat, glucoza, fructoza, galactoza, mannoza, maltoza, sucroza, lactoza, arabinoza, glycogen, pectin, axit alginic, glucomannan, chitin, axit hyaluronic, chondroitin, agaroza, polyete, các rượu hóa trị hai, và các rượu hóa trị ba. Một trong số các hợp chất hữu cơ này có thể được sử dụng riêng lẻ hoặc dưới dạng kết hợp của hai hoặc nhiều hơn hai chất.

Tỷ lệ pha trộn của hợp chất hữu cơ đối với hạt vô cơ tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,8 phần theo khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 2,5 phần theo khối lượng với đối với 100 phần theo khối lượng của hạt vô cơ khi tổng lượng hợp chất hữu cơ được chuyển đổi thành lượng cacbon.

Ở đây, khi tỷ lệ pha trộn của hợp chất hữu cơ dưới dạng lượng cacbon là

lớn hơn hoặc bằng 0,8 phần theo khối lượng, dung lượng phóng ở tốc độ nạp và phóng tốc độ cao tăng trong trường hợp pin sạc thứ cấp được tạo nên, và có thể nhận biết hiệu suất tốc độ nạp và phóng đủ. Khi tỷ lệ pha trộn của hợp chất hữu cơ dưới dạng lượng cacbon là nhỏ hơn hoặc bằng 2,5 phần theo khối lượng, có thể thiết đặt độ dày màng trung bình của màng chứa cacbon đến 3,0 nm hoặc thấp hơn.

Hạt vô cơ và hợp chất hữu cơ được hòa tan hoặc được phân tán trong nước, nhờ đó tổng hợp huyền phù đồng nhất. Trong quá trình hòa tan hoặc phân tán, chất phân tán có thể được bổ sung thêm vào.

Phương pháp hòa tan hoặc phân tán hạt vô cơ và hợp chất hữu cơ trong nước không bị giới hạn cụ thể miễn là hạt vô cơ được phân tán, và hợp chất hữu cơ được hòa tan hoặc được phân tán. Các ví dụ về thiết bị dùng để hòa tan hoặc phân tán hợp chất hữu cơ bao gồm thiết bị phân tán loại khuấy trung bình khuấy hạt trung bình ở tốc độ cao chẳng hạn như máy nghiền bi cầu, máy nghiền bi dao động, máy nghiền hạt, máy lắc sơn, hoặc máy nghiền bi attritor. Ngoài ra, hợp chất hữu cơ tốt hơn là đường chứa lượng lớn oxy trong cấu trúc. Đường đơn và đường đôi tốt hơn là được sử dụng. Khi lượng oxy lớn, số lượng lớn các vị trí bị tách ra trong quá trình nung, và các vi lỗ dễ dàng được tạo bên trong các lớp cacbon.

Trong quá trình hòa tan hoặc phân tán, tốt hơn là phân tán hạt vô cơ dưới dạng hạt sơ cấp, sau đó, bổ sung hợp chất hữu cơ vào đó, và khuấy hợp chất hữu cơ để hòa tan hợp chất hữu cơ. Trong trường hợp như vậy, bề mặt của hạt sơ cấp của hạt vô cơ được phủ bởi hợp chất hữu cơ, và kết quả là, cacbon có nguồn gốc từ hợp chất được xen kẽ đồng đều giữa các hạt sơ cấp của hạt vô cơ.

Bước (C)

Trong bước (C), huyền phù được sấy khô, nhờ đó tạo chất được sấy khô của huyền phù. Ví dụ, huyền phù được phun và được sấy khô ở nhiệt độ cao, ở môi trường khoảng lớn hơn hoặc bằng 70°C và nhỏ hơn hoặc bằng 250°C chẳng hạn.

Bước (D)

Trong bước (D), chất được sấy khô được nung ở nhiệt độ nung ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 500°C và nhỏ hơn hoặc bằng 1000°C và tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 600°C và nhỏ hơn hoặc bằng 900°C. Thời gian nung là, ví dụ, dài hơn hoặc bằng 0,1 tiếng và ngắn hơn hoặc bằng 40 tiếng.

Như nêu trên, sắt oxit được tạo ra trong bước (B) được làm giảm bởi hydro được sinh ra từ hợp chất hữu cơ trong bước này, và sắt oxit được loại bỏ khỏi vật liệu điện cực. Ngoài ra, các vi lỗ được tạo nên trong màng chứa cacbon phủ bề mặt của hạt vô cơ, và cacbon dư thừa ngoài màng chứa cacbon xung quanh vật liệu hoạt tính bị oxy hóa và bị phân hủy, nhờ đó có thể kiểm soát thể tích của các vi lỗ có đường kính vi lỗ nằm trong khoảng lớn hơn hoặc bằng 2 nm và nhỏ hơn hoặc bằng 200 nm trong vật liệu điện cực đến lớn hơn hoặc bằng $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $3 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g}$.

Khi nhiệt độ nung thấp hơn 500°C, sự phân ly và phản ứng của hợp chất hữu cơ trong chất được sấy khô thu được nhờ sấy khô huyền phù không được diễn ra đầy đủ, và có trường hợp hợp chất hữu cơ không được cacbon hóa một cách đầy đủ. Kết quả là, có trường hợp chất bị phân hủy chịu áp suất cao của hợp chất hữu cơ được tạo ra trong vật liệu điện cực thu được. Khi nhiệt độ nung cao hơn 1000°C, có trường hợp Li trong hạt vô cơ được hóa hơi và do đó thành phần của hạt vô cơ bị thay đổi. Khi thành phần bị thay đổi, sự trương phồng của hạt vô cơ được làm nhanh hơn, kết quả là, dung lượng phóng ở tốc độ nạp và phóng tốc độ cao bị giảm, và có trường hợp khó nhận biết hiệu suất tốc độ nạp và phóng đủ.

Môi trường không oxy hóa tốt hơn là môi trường bên trong chỉ chứa nitơ (N_2), argon (Ar), hoặc khí tương tự, và, trong trường hợp cần thiết hơn để hạn chế sự oxy hóa, việc làm giảm môi trường bao gồm xấp xỉ vài phần trăm thể tích của khí giảm chẳng hạn như hydro (H_2) được ưu tiên.

Trong bước nung này, có thể kiểm soát sự phân bố đường kính vi lỗ của vật

liệu điện cực thu được nhờ điều chỉnh một cách tương đối các điều kiện dùng để nung chất được sấy khô của huyền phù, ví dụ, tốc độ tăng nhiệt độ, nhiệt độ duy trì cao nhất, thời gian duy trì, và tương tự.

Qua các bước nêu trên, bề mặt của hạt sơ cấp của hạt vô cơ được phủ bởi cacbon được sản xuất bởi sự phân ly nhiệt của hợp chất hữu cơ trong chất được sấy khô, và vật liệu điện cực được làm bằng hạt sơ cấp trong đó cacbon được xen kẽ giữa các hạt sơ cấp của hạt vô cơ có thể thu được.

Điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi

Điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi theo phương án của sáng chế (sau đây, được gọi đơn giản là điện cực) bao gồm vật liệu điện cực theo phương án của sáng chế.

Để tạo ra điện cực theo phương án của sáng chế, vật liệu điện cực, chất liên kết được làm bằng nhựa liên kết, và dung môi được pha trộn với nhau, nhờ đó tổng hợp chế phẩm phủ để tạo nên điện cực hoặc bột nhão để tạo nên điện cực. Ở thời điểm này, chất phụ trợ dẫn điện chẳng hạn như muối cacbon có thể bổ sung vào đó nếu cần thiết.

Đối với chất liên kết, nghĩa là nhựa liên kết chẳng hạn như nhựa polytetrafluetylen (PTFE), nhựa polyvinyliden florua (PVdF), cao su flo, hoặc tương tự tốt hơn là được sử dụng.

Lượng nhựa liên kết được pha trộn trong vật liệu điện cực không bị giới hạn cụ thể và, ví dụ, được thiết đặt đến lớn hơn hoặc bằng 1 phần theo khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 30 phần theo khối lượng và tốt hơn là được thiết đặt đến lớn hơn hoặc bằng 3 phần theo khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 20 phần theo khối lượng đối với 100 phần theo khối lượng của vật liệu điện cực.

Các ví dụ về dung môi được sử dụng trong chế phẩm phủ để tạo nên điện cực và bột nhão để tạo nên điện cực bao gồm nước; các rượu chẳng hạn như metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol (isopropyl: IPA), butanol, pentanol, hexanol, octanol, và rượu diacetone, các este chẳng hạn như etyl axetat, butyl

axetat, etyl lactat, propylen glycol monometyl ete axetat, propylen glycol monoetyl ete axetat, và γ -butyrolacton, các ete chẳng hạn như dietyl ete, etylen glycol monometyl ete (metyl xenloxon), etylen glycol monoetyl ete (etyl xenloxon), etylen glycol monobutyl ete (butyl xenloxon), dietylen glycol monometyl ete, và dietylen glycol monoetyl ete, các keton chẳng hạn như axeton, metyl etyl keton (MEK), metyl isobutyl keton (MIBK), axetyl axeton, và xyclohexanon, các amit chẳng hạn như dimetyl formamit, N,N-dimetylxetoaxetamit, và N-metyl pyrrolidon, các glycol chẳng hạn như etylen glycol, dietylen glycol, và propylen glycol, và tương tự. Các dung dịch nước này có thể được sử dụng riêng lẻ hoặc dưới dạng hỗn hợp được tạo nên từ hai hoặc nhiều hơn hai dung dịch nước.

Tiếp theo, chế phẩm phủ để tạo nên điện cực hoặc bột nhão để tạo nên điện cực được phủ lên một bề mặt của lá kim loại và sau đó được sấy khô, nhờ đó thu được lá kim loại trong đó màng được phủ được làm bằng hỗn hợp vật liệu điện cực và nhựa liên kết được tạo nên trên một bề mặt.

Tiếp theo, màng được phủ được ép bởi áp suất và được sấy khô, nhờ đó tạo ra bộ gom dòng (điện cực) có lớp vật liệu điện cực trên một bề mặt của lá kim loại.

Theo cách nêu trên, có thể tạo ra các điện cực có khả năng tăng độ dẫn điện tử mà không làm suy yếu độ dẫn ion-lithi theo phương án của sáng chế.

Pin sạc thứ cấp ion-lithi

Pin sạc thứ cấp ion-lithi theo phương án của sáng chế có điện cực theo phương án của sáng chế là catot.

Trong pin sạc thứ cấp ion-lithi, vì điện cực theo phương án của sáng chế được sử dụng là catot, có thể hạn chế điện trở bên trong ở mức thấp. Kết quả là, không có mối lo ngại rằng điện áp có thể rơi nhanh, và có thể tạo ra pin sạc thứ cấp ion-lithi có khả năng nạp và phóng tốc độ cao.

Ví dụ thực hiện sáng chế

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

Các mẫu của các ví dụ 1 đến ví dụ 5 và các ví dụ so sánh 1 đến ví dụ so sánh 6 được tạo ra theo cách sau đây.

Ví dụ 1

Tạo ra vật liệu điện cực

Lithi axetat (LiCH_3COO) (4 mol), sắt (II) sulfat (FeSO_4) (2 mol), và axit phosphoric (H_3PO_4) (2 mol) được phối trộn với nước (2 lít (L)) sao cho tổng lượng đạt 4 L, nhờ đó tổng hợp hỗn hợp huyền phù dạng đồng nhất.

Tiếp theo, hỗn hợp này được bảo quản trong bình kín chịu được áp suất có dung tích 8 L và được tổng hợp thủy nhiệt ở 120°C trong một tiếng.

Tiếp theo, chất kết tủa thu được được rửa với nước, nhờ đó thu vật liệu hoạt tính điện cực dạng bánh (hạt vô cơ).

Tiếp theo, vật liệu hoạt tính điện cực được ngâm trong tám tiếng trong dung dịch nước lithi hydroxit được tổng hợp sao cho pH đạt 7,6, nhờ đó xử lý bề mặt.

Tiếp theo, vật liệu hoạt tính điện cực này (75 g dưới dạng hàm lượng rắn), nước (175 g), và các hạt ziconi có đường kính 0,1 mm (250 g) làm vật liệu được đưa vào máy nghiền bi, và việc xử lý phân tán được thực hiện, nhờ đó thu được huyền phù.

Tiếp theo, lactoza (3,4 g) được đưa vào huyền phù thu được, được khuấy trong 12 tiếng, được phun trong môi trường ở 180°C , và được sấy khô, nhờ đó thu được chất được sấy khô.

Tiếp theo, chất được sấy khô thu được được nung trong khí nitơ ở 800°C trong 0,5 tiếng, nhờ đó thu được mẫu của ví dụ 1,

Ví dụ 2

Mẫu của ví dụ 2 được tạo ra theo cách giống như trong ví dụ 1 ngoại trừ việc dung dịch nước lithi hydroxit được tổng hợp sao cho pH đạt 8,5.

Ví dụ 3

Mẫu của ví dụ 3 được tạo ra theo cách giống như trong ví dụ 1 ngoại trừ việc dung dịch nước lithi hydroxit được tổng hợp sao cho pH đạt 9,2.

Ví dụ 4

Mẫu của ví dụ 4 được tạo ra theo cách giống như trong ví dụ 1 ngoại trừ việc dung dịch nước lithi hydroxit được tổng hợp sao cho pH đạt 7,6 và fructoza (3,4 g) được đưa vào làm vật liệu cacbon thô.

Ví dụ 5

Mẫu của ví dụ 5 được tạo ra theo cách giống như trong ví dụ 4 ngoại trừ việc dung dịch nước lithi hydroxit được tổng hợp sao cho pH đạt 8,5.

Ví dụ 6

Mẫu của ví dụ 6 được tạo ra theo cách giống như trong ví dụ 4 ngoại trừ việc dung dịch nước lithi hydroxit được tổng hợp sao cho pH đạt 9,2.

Ví dụ so sánh 1

Mẫu của ví dụ so sánh 1 được tạo ra theo cách giống như trong ví dụ 1 ngoại trừ việc pH của dung dịch nước lithi hydroxit được sử dụng trong việc tạo ra mẫu của ví dụ 1 được thiết đặt đến 7,6 và phenol (1,9 g) được đưa vào.

Ví dụ so sánh 2

Mẫu của ví dụ so sánh 2 được tạo ra theo cách giống như trong ví dụ 1 ngoại trừ việc pH của dung dịch nước lithi hydroxit được sử dụng trong việc tạo ra của mẫu của ví dụ 1 được thiết đặt đến 8,5 và phenol (1,9 g) được đưa vào.

Ví dụ so sánh 3

Mẫu của ví dụ so sánh 3 được tạo ra theo cách giống như trong ví dụ 1 ngoại trừ việc pH của dung dịch nước lithi hydroxit được sử dụng trong việc tạo ra mẫu của ví dụ 1 được thiết đặt đến 9,2 và phenol (1,9 g) được đưa vào.

Ví dụ so sánh 4

Mẫu của ví dụ so sánh 5 được tạo ra theo cách giống như trong ví dụ 1 ngoại trừ việc dung dịch nước lithi hydroxit được tổng hợp sao cho pH đạt 10,5.

Ví dụ so sánh 5

Mẫu của ví dụ so sánh 6 được tạo ra theo cách giống như trong ví dụ 1 ngoại trừ việc dung dịch nước lithi hydroxit được tổng hợp sao cho pH đạt 12.

Đánh giá các vật liệu điện cực

Trên các mẫu của các ví dụ 1 đến ví dụ 6 và các ví dụ so sánh 1 đến 5, các việc đánh giá sau đây được thực hiện.

Thể tích của các vi lỗ có đường kính vi lỗ nằm trong khoảng lớn hơn hoặc bằng 2 nm và nhỏ hơn hoặc bằng 200 nm

Việc đo sự hấp phụ nitơ được thực hiện sử dụng việc dụng cụ đo sự hấp phụ nitơ (được sản xuất bởi MicrotracBEL Corp., mẫu số BELSORP-max), sự phân tán kích thước kẽ rỗng của các mẫu của các ví dụ 1 đến ví dụ 6 và các ví dụ so sánh 1 đến ví dụ so sánh 7 có đường kính vi lỗ nằm trong khoảng lớn hơn hoặc bằng 2 nm và nhỏ hơn hoặc bằng 200 nm được phân tích sử dụng phương pháp BJH, và thể tích Vp của các vi lỗ lớn hơn hoặc bằng 2 nm và nhỏ hơn hoặc bằng 200 nm được thu.

Lượng cacbon

Lượng cacbon của các mẫu của các ví dụ 1 đến ví dụ 6 và các ví dụ so sánh 1 đến ví dụ so sánh 5 được đo sử dụng máy phân tích cacbon (được sản xuất bởi Horiba Ltd., mẫu số EMIA-920V).

Diện tích bề mặt cụ thể

Các diện tích bề mặt cụ thể của các vật liệu hoạt tính điện cực trong các mẫu của ví dụ 1 đến ví dụ 6 và các ví dụ so sánh 1 đến ví dụ so sánh 5 lần lượt được đo sử dụng dụng cụ đo diện tích bề mặt cụ thể (được sản xuất bởi Mountech Co., Ltd., mẫu số MacsorbHM MODEL 1208).

Điện trở bột

Các mẫu trong các ví dụ 1 đến ví dụ 6 và các ví dụ so sánh 1 đến ví dụ so sánh 5 được đưa lần lượt vào khuôn và được ép ở áp suất 16 kN, nhờ đó lần lượt tạo ra các khối rắn chắc. Các điện trở bột của các mẫu của các ví dụ 1 đến ví dụ 6 và các ví dụ so sánh 1 đến ví dụ so sánh 5 được đo sử dụng phương pháp đo bốn điểm trong đó bốn đầu dò được đưa vào tiếp xúc với bề mặt của khối rắn chắc.

Tính lượng cacbon dư thừa thông qua phương pháp đo quang phổ Raman

Sử dụng dụng cụ đo quang phổ Raman siêu vi (được sản xuất bởi Horiba Ltd., LabRAM HR EVOLUTION), màng lọc tối được thiết đặt đến 0,1%, kính quang phổ được thiết đặt đến $1,300\text{ cm}^{-1}$, thời gian phơi sáng được thiết đặt đến 50 giây, số tích lũy được thiết đặt đến mười lần, cách tử được thiết đặt đến 600 gr/mm, và lỗ đồng tụ được thiết đặt đến 150. Chiều cao giữa các ngọn của dải G và các đỉnh dải D xuất hiện gần $550\text{ đến }680\text{ cm}^{-1}$ trong laze ánh sáng nhìn thấy ở bước sóng 532 nm được biểu diễn bởi D3, chiều cao của đỉnh dải D xuất hiện gần $1200\text{ đến }1400\text{ cm}^{-1}$ được biểu diễn bởi D1, và trị số thu được nhờ chia D1 cho D3 được tính là lượng cacbon dư thừa.

Dung lượng phóng 10C ở 0°C

Dung lượng phóng 10C ở 0°C được đánh giá sử dụng pin sạc thứ cấp ion-lithi được tạo ra sử dụng các mẫu của các ví dụ 1 đến ví dụ 6 và các ví dụ so sánh 1 đến ví dụ so sánh 6.

Tạo ra pin sạc ion-lithi

Mỗi mẫu của các ví dụ 1 đến ví dụ 6 và các ví dụ so sánh 1 đến 6 làm vật liệu điện cực, polyvinylidenflorua (PVdF) làm chất kết dính, và muối axetylen (AB) làm chất phụ trợ dẫn điện được pha trộn với nhau sao cho tỷ lệ khối lượng đạt 90:5:5, và hơn nữa, N-metyl-2-pyrrolidon (NMP) được bổ sung vào đó làm dung môi để truyền khả năng chảy, nhờ đó tạo huyền phù.

Tiếp theo, huyền phù được phủ lên trên lá nhôm (Al) dày $15\text{ }\mu\text{m}$ và được sấy khô. Sau khi được ép ở áp suất 600 kgf/cm^2 , nhờ đó tạo ra catot dùng cho

pin sạc thứ cấp ion-lithi có diện tích điện cực 2 xentimet vuông và mật độ điện cực 1,6 g/cc.

Catot và phần kim loại lithi làm anot được bố trí trong hộp chữ pin dạng đồng xu có đường kính 2 cm và độ dày 3,2 mm, và bộ tách polypropylen có lỗ có độ dày 25 μm được bố trí giữa catot và anot, nhờ đó tạo ra chi tiết dùng cho pin sạc.

Trong khi đó etylen carbonat và etyl metyl carbonat được pha trộn với nhau ở (tỷ lệ theo khối lượng) 1:1, và hơn nữa, 1 M LiPF_6 dung dịch được bổ sung, nhờ đó tạo ra dung dịch điện ly có độ dẫn ion lithi.

Tiếp theo, chi tiết dùng cho pin sạc được ngâm trong dung dịch điện ly, nhờ đó tạo ra pin sạc thứ cấp ion-lithi.

Dung lượng nạp và phóng

Dung lượng phóng 10C ở 0°C của pin sạc thứ cấp ion-lithi được tạo ra được tính sử dụng thiết bị nạp và phóng pin sạc (được sản xuất bởi Hokuto Denko Corp., mẫu số SM8).

Bảng 1

	Nguồn carbon	Lượng của nguồn carbon được tổng hợp	pH của dung dịch xử lý bề mặt	Thể tích của các vi lỗ nằm trong khoảng từ 2 đến 200 nm	Lượng carbon	BET	Điện trở bột	D3/D1	Dung lượng phóng 10C @ 0°C
		%		cm ³ /g	%	m ² /g	Ω·cm		[mAh/g]
Ví dụ 1	Lactoza	2	7,6	0,23	1,45	14,5	782	0,60	100
Ví dụ 2	Lactoza	2	8,5	0,13	1,38	14,4	814	0,59	105
Ví dụ 3	Lactoza	2	9,2	0,05	1,32	14,6	863	0,58	111
Ví dụ 4	Fructoza	2	7,6	0,22	1,46	14,8	806	0,60	102
Ví dụ 5	Fructoza	2	8,5	0,13	1,38	14,1	853	0,59	104
Ví dụ 6	Fructoza	2	9,2	0,07	1,31	14,9	867	0,58	113
Ví dụ so sánh 1	Phenol	2	7,6	0,44	1,80	20,1	101	0,72	50
Ví dụ so sánh 2	Phenol	2	8,5	0,41	1,75	17,5	313	0,70	50
Ví dụ so sánh 3	Phenol	2	9,2	0,35	1,44	16,6	588	0,70	71
Ví dụ so sánh 4	Lactoza	2	10,5	0,025	1,22	13,6	1062	0,57	91
Ví dụ so sánh 5	Lactoza	2	12,0	0,025	1,20	13,1	1288	0,55	81

Từ việc so sánh giữa các ví dụ 1 đến ví dụ 6 và các ví dụ so sánh 1 đến 5, đã phát hiện ra rằng, khi vật liệu điện cực trong đó lượng cacbon lớn hơn hoặc bằng 0,8% theo khối lượng và lớn hơn hoặc bằng 2,5% theo khối lượng và thể tích của các vi lỗ có đường kính vi lỗ nằm trong khoảng lớn hơn hoặc bằng 2 nm và nhỏ hơn hoặc bằng 200 nm là lớn hơn hoặc bằng $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $3 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g}$ được sử dụng, các đặc tính tốc độ nhanh của pin sạc thứ cấp ion-lithi ở nhiệt độ thấp trở nên có lợi.

Ngoài ra, từ việc so sánh giữa các ví dụ 1 đến ví dụ 6 và các ví dụ so sánh 1 đến 5, đã phát hiện ra rằng, khi hạt vô cơ được ngâm trong dung dịch nước có pH lớn hơn hoặc bằng 7,3 và nhỏ hơn hoặc bằng 10,0, và lượng tiền chất màng chứa cacbon được pha trộn trong 100 phần theo khối lượng của hạt vô cơ dưới dạng nguyên tố cacbon được thiết đặt đến lớn hơn hoặc bằng 1,0 phần theo khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 5,0 phần theo khối lượng, có thể thu được các vật liệu điện cực có khả năng tăng các đặc tính tốc độ nhanh ở nhiệt độ thấp.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Vật liệu điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi bao gồm:

hạt vô cơ được biểu diễn bởi công thức chung $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($0,05 \leq x \leq 1,0$, $0 \leq y \leq 0,14$, ở đây, M biểu diễn ít nhất một nguyên tố được lựa chọn từ Mg, Ca, Co, Sr, Ba, Ti, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, và các nguyên tố đất hiếm); và

màng chứa cacbon phủ bề mặt của hạt vô cơ,

trong đó lượng cacbon lớn hơn hoặc bằng 0,8% theo khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 2,5% theo khối lượng, và

thể tích của các vi lỗ nằm trong khoảng đường kính vi lỗ lớn hơn hoặc bằng 2 nm và nhỏ hơn hoặc bằng 200 nm là lớn hơn hoặc bằng $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $3 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g}$.

2. Vật liệu điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi theo điểm 1,

trong đó điện trở bột là $1000 \Omega \cdot \text{cm}$ hoặc thấp hơn.

3. Vật liệu điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi theo điểm 2,

trong đó trị số D3/D1 được đo bởi phương pháp quang phổ Raman là lớn hơn hoặc bằng 0,58 và nhỏ hơn hoặc bằng 0,67.

4. Phương pháp sản xuất vật liệu điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, phương pháp này bao gồm các bước:

ngâm hạt vô cơ được biểu diễn bởi công thức chung $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($0,05 \leq x \leq 1,0$, $0 \leq y \leq 0,14$, ở đây, M biểu diễn ít nhất một nguyên tố được lựa chọn từ Mg, Ca, Co, Sr, Ba, Ti, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, và các nguyên tố đất hiếm) trong dung dịch nước có pH lớn hơn hoặc bằng 7,3 và nhỏ hơn hoặc bằng 10,0;

tạo huyền phù bao gồm hạt vô cơ được ngâm trong dung dịch nước, tiền chất màng chứa cacbon, và nước;

tạo chất được sấy khô của huyền phù nhờ sấy khô huyền phù; và
nung chất được sấy khô trong môi trường không oxy hóa ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 500°C và nhỏ hơn hoặc bằng 1000°C ,

trong đó lượng tiền chất màng chứa cacbon được pha trộn trong 100 phần theo khối lượng của hạt vô cơ dưới dạng nguyên tố cacbon là lớn hơn hoặc bằng 1,0 phần theo khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 5,0 phần theo khối lượng.

5. Điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi bao gồm:

vật liệu điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3.

6. Pin sạc thứ cấp ion-lithi bao gồm:

catot;

anot; và

chất điện ly không phải là nước,

trong đó catot là điện cực dùng cho pin sạc thứ cấp ion-lithi theo điểm 5.