



(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)



1-0044327

(51)⁷ H01M 4/36; H01M 10/0525; H01M 4/133; H01M 4/136; H01M 4/62; C01B 25/45; H01M 4/58; H01M 4/583; H01M 4/587; H01M 4/505 (13) B

(21) 1-2017-03667

(22) 22/03/2016

(86) PCT/JP2016/058975 22/03/2016

(87) WO 2016/158566 06/10/2016

(30) 2015-072332 31/03/2015 JP

(45) 25/03/2025 444

(43) 25/01/2018 358A

(71) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 1038666, Japan

(72) TSUJI, Hironobu (JP); KUBOTA, Yasuo (JP); KAWAMURA, Hiroaki (JP); TAMAKI, Eiichiro (JP); TABAYASHI, Miyuki (JP).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) HẠT NANO LITHI MANGAN PHOSPHAT, PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT HẠT NANO NÀY, HẠT NANO LITHI MANGAN PHOSPHAT ĐƯỢC PHỦ CACBON, VẬT THỂ DẠNG HẠT ĐƯỢC TẠO RA TỪ CÁC HẠT NANO LITHI MANGAN PHOSPHAT ĐƯỢC PHỦ CACBON NÀY VÀ PIN ION LITHI

(21) 1-2017-03667

(57) Sáng chế đề cập đến pin thứ cấp ion lithi có điện dung cao khi lithi mangan phosphat được sử dụng làm vật liệu hoạt tính cho pin thứ cấp ion lithi này. Sáng chế cũng đề cập đến hạt nano lithi mangan phosphat có tỷ lệ I_{20}/I_{29} là tỷ lệ giữa cường độ đỉnh ở 20° với cường độ đỉnh ở 29° thu được bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, bằng hoặc lớn hơn 0,88 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,05, và cỡ mầm tinh thể được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X bằng hoặc lớn hơn 10 nm và nhỏ hơn hoặc bằng 50 nm. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến phương pháp sản xuất hạt nano nêu trên, hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon và vật liệu dạng hạt được tạo ra từ hạt nano này.

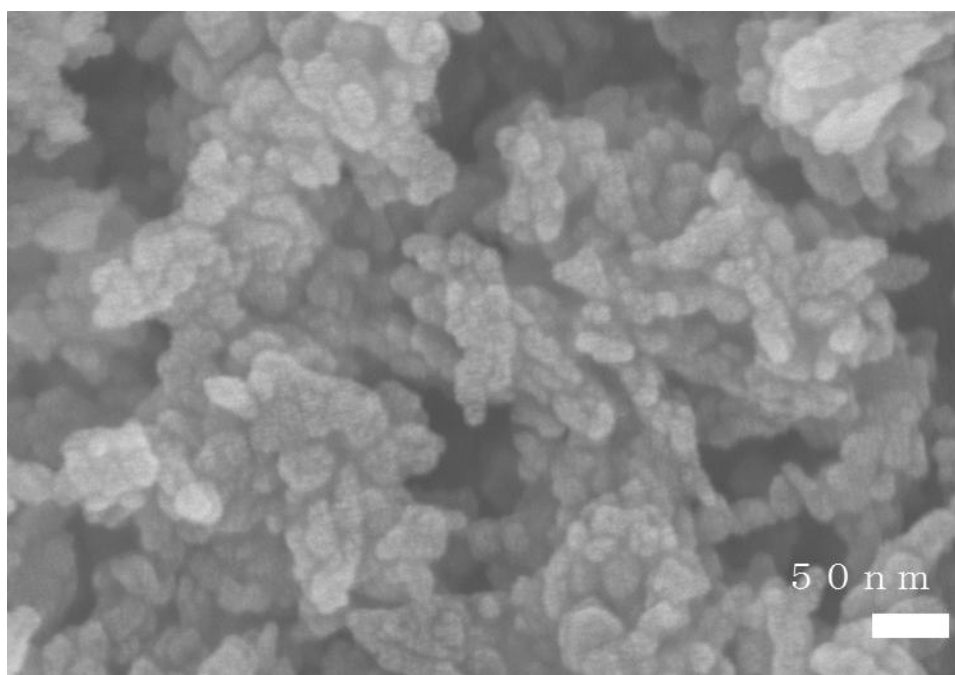


FIG.1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hạt nano lithi mangan phosphat và phương pháp sản xuất hạt này, hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon, vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon và pin ion lithi.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Pin thứ cấp ion lithi đã được sử dụng rộng rãi, vì pin này có thể thu được điện áp cao hơn/mật độ năng lượng cao hơn pin niken-cadimi thông thường hoặc pin niken kim loại hydrit, đối với thiết bị điện tử truyền thông di động liên quan đến thông tin như điện thoại di động và máy tính cá nhân xách tay. Là phương pháp để giải quyết các vấn đề môi trường, việc sử dụng pin thứ cấp ion lithi vào ứng dụng gần trong trong đó pin này được kết hợp vào phương tiện giao thông chạy bằng điện, phương tiện giao thông chạy bằng điện lai và tương tự hoặc ứng dụng công nghiệp như thiết bị điện được dự kiến tăng trong tương lai.

Trong pin thứ cấp ion lithi, vật liệu hoạt tính dùng cho điện cực dương và vật liệu hoạt tính dùng cho điện cực âm đóng vai trò quan trọng trong việc quyết định điện dung và đầu ra. Trong pin thứ cấp ion lithi thông thường, lithi cobaltat (LiCoO_2) và cacbon thường được sử dụng làm vật liệu hoạt tính dùng cho điện cực dương và vật liệu hoạt tính dùng cho điện cực âm, tương ứng. Tuy nhiên, với sự phát triển gần đây của việc sử

dụng pin ion lithi cho phương tiện giao thông lai hoặc phương tiện giao thông chạy bằng điện, pin này đã được tăng yêu cầu thu được không chỉ tăng điện dung mà còn tăng đầu ra biểu thị độ lớn của điện dung đưa ra trong thời gian ngắn. Để sản xuất pin thu được đầu ra tăng cao, tức là, để đưa ra có hiệu quả dòng điện lớn từ pin, cần tăng cường tính dẫn điện tử và đồng thời cũng tăng cường tính dẫn ion của ion lithi.

Mặt khác, nhằm mục đích sản xuất pin thứ cấp ion lithi thu được điện dung tăng cao và đầu ra tăng cao, việc tìm kiếm vật liệu hoạt tính thể hệ tiếp theo cũng được tiến hành một cách tích cực. Ở các vật liệu hoạt tính dùng cho điện cực dương, vật liệu gốc olivin, tức là, vật liệu hoạt tính như lithi sắt phosphat (LiFePO_4) và lithi mangan phosphat (LiMnPO_4) đang thu hút sự chú ý là vật liệu hoạt tính thể hệ tiếp theo. Tác dụng của việc tăng cường điện dung được hạn chế thực hiện vì điện dung của lithi sắt phosphat hoặc lithi mangan phosphat còn lại trong khoảng 1,2 lần điện dung của lithi cobaltat, nhưng lithi sắt phosphat và lithi mangan phosphat có giá trị đáng kể về việc cung cấp ổn định vì coban, là kim loại hiếm, không được chứa trong đó. Ngoài ra, ở vật liệu hoạt tính gốc olivin, ôxy hầu như không được phát ra từ vật liệu này do nguyên tử ôxy được liên kết đồng nhất trị với nguyên tử photpho, và vật liệu hoạt tính gốc olivin cũng có dấu hiệu thu được mức độ an toàn cao. Trong số đó, lithi mangan phosphat có thể được kỳ vọng là cũng góp phần tăng cường đầu ra do điện thế phóng điện cao trong trường hợp được sử dụng làm vật liệu hoạt tính dùng cho điện cực dương của pin thứ cấp ion lithi. Tuy nhiên, không như lithi cobaltat (LiCoO_2) hoặc tương tự, vật liệu hoạt tính dùng cho điện cực dương gốc olivin có vấn đề là khó rút ra điện dung vốn có bằng vật liệu hoạt tính, tức là, năng suất lý thuyết, do sự thay đổi trong mạng tinh thể liên hệ với việc nạp-phóng điện là quan trọng, và vật liệu hoạt tính dùng cho điện cực dương

gốc olivin có tính dẫn điện tử và tính dẫn ion thấp.

Với lý do đó, vật liệu dùng cho điện cực dương gốc olivin được micron hóa để có kích cỡ mầm tinh thể khoảng 200 nm, và ngoài ra, bề mặt hạt được phủ bằng cacbon để đạt tới việc giảm tác động của sức căng liên hệ với sự thay đổi về kích cỡ mạng tinh thể và việc tăng tính dẫn ion và tính dẫn điện tử. Mặc dù điện dung theo lý thuyết gần như biểu lộ bằng phương pháp này đối với lithi sắt phosphat, đối với lithi mangan phosphat, sẽ khó thu được điện dung của pin tăng cao chỉ bằng phương pháp này, và vì vậy, nhiều cố gắng đã được báo cáo nhằm tạo ra lithi mangan phosphat có điện dung theo lý thuyết của nó.

Đã biết rằng hình dạng của hạt có tầm quan trọng với việc tạo ra pin được sản xuất có lithi mangan phosphat thu được điện dung tăng cao. Lithi mangan phosphat, tính dẫn ion và tính dẫn điện tử rất thấp, được yêu cầu có đường kính hạt nhỏ hơn đường kính hạt của lithi sắt phosphat. Lithi mangan phosphat cũng được yêu cầu có hình dạng giúp tính dẫn Li-ion được tăng cường và tác động của sức căng liên hệ với phản ứng nạp-phóng điện được giảm đi.

Để thu được hình dạng nói trên, các hạt giống dạng tấm được đề xướng định hướng theo hướng trục b. Có ý kiến là tạo ra khoảng cách di động của ion lithi ở trong hạt ngắn nhất có thể và mở rộng khu vực lỗ mà qua đó ion lithi được tách ra và thêm vào vì ion lithi có thể chỉ di chuyển theo hướng trục b trong lithi mangan phosphat. Ví dụ, với mỗi phương pháp sản xuất được bộc lộ trong tài liệu patent 1 và tài liệu không phải tài liệu patent 1, thu được loại lithi mangan phosphat mà được định hướng dọc theo trục b trong dung dịch dietylen glycol và có độ dày khoảng từ 20 đến 30 nm. Ngoài ra, tài liệu patent 2 cũng bộc lộ tác dụng của lithi mangan phosphat định hướng theo hướng

trục b.

Danh sách tài liệu được trích dẫn

Tài liệu patent

Tài liệu patent 1: Patent Nhật Bản số 5174803

Tài liệu patent 2: Patent Nhật Bản công bố số 2012-204015

Tài liệu không phải tài liệu patent

Tài liệu không phải tài liệu patent 1: Journal of Power Sources 189 (2009) 624-628

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề được giải quyết bằng sáng chế

Theo mỗi phương pháp của tài liệu patent 1 và tài liệu không phải tài liệu patent 1, thu được loại lithi mangan phosphat định hướng theo hướng trục b, nhưng đặc tính định hướng không được duy trì đủ đến cuối do các hạt lithi mangan phosphat định hướng theo trục b thu được trước đó được nghiền bằng máy nghiền bi trước khi được sử dụng làm vật liệu hoạt tính. Ngoài ra, vì các vật liệu khác với vật liệu hoạt tính, tức là, chất phụ gia như chất gắn kết và phụ gia dẫn điện, không góp phần trực tiếp vào điện dung của pin, lượng bổ sung của nó vào điện cực được yêu cầu giảm đi nhiều nhất có thể. Tuy nhiên, trong tài liệu không phải tài liệu patent 1, vì muội than có hàm lượng khoảng 20% khối lượng so với lithi mangan phosphat được bổ sung ở thời điểm tạo pin, vấn đề là điện dung ở tất cả điện cực bị hạ xuống.

Cũng theo tài liệu patent 2, loại lithi mangan phosphat dưới dạng các hạt giống dạng tấm định hướng theo hướng trục b được sản xuất, nhưng điện dung phóng điện có

bởi hạt bằng một nửa hoặc nhỏ hơn điện dung theo lý thuyết. Do vậy, đặc tính định hướng tinh thể của hạt được bộc lộ trong tài liệu patent 2 không sử dụng đủ tính năng của lithi mangan phosphat.

Như được mô tả ở trên, để tạo ra pin được sản xuất có lithi mangan phosphat thu được điện dung tăng cao, việc tối ưu hóa hình dạng của hạt lithi mangan phosphat và việc tối ưu hóa độ kết tinh của nó được yêu cầu. Tuy nhiên, trong trường hợp mà sự chú ý chỉ tập trung vào chuyển động của ion lithi và chỉ các hạt định hướng dọc theo trục b được sản xuất, sẽ khó để tạo thành pin có bản chất điện dung cao mà lithi mangan phosphat có.

Mục đích của sáng chế là giải thích đặc tính định hướng tinh thể ở lithi mangan phosphat mà có thể thu được điện dung tăng cao với nó và đề xuất điện cực được sản xuất có lithi mangan phosphat, và ngoài ra, pin thứ cấp ion lithi được sản xuất có điện cực này.

Giải quyết vấn đề

Nhằm mục đích tạo ra lithi mangan phosphat có điện dung cao gần với điện dung theo lý thuyết, các tác giả sáng chế đã tiến hành các nghiên cứu chuyên sâu về định hướng của hạt sơ cấp được chỉ bằng tỷ lệ cường độ đỉnh được xác định bằng nhiễu xạ bột tia X.

Sáng chế để giải quyết các vấn đề nêu trên tập trung vào hạt nano lithi mangan phosphat có tỷ lệ I_{20}/I_{29} là cường độ đỉnh ở 20° với cường độ đỉnh ở 29° thu được bằng nhiễu xạ tia X lớn hơn hoặc bằng 0,88 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,05, và kích cỡ mầm tinh thể được xác định bằng nhiễu xạ tia X lớn hơn hoặc bằng 10 nm và nhỏ hơn hoặc bằng 50 nm.

Hiệu quả của sáng chế

Theo sáng chế, đối với lithi mangan phosphat có tính dẫn điện tử và tính dẫn ion thấp, điện dung tăng cao có thể thu được bằng cách kiểm soát kích cỡ mầm tinh thể và định hướng tinh thể của các hạt sơ cấp. Ngoài ra, bằng cách sử dụng vật liệu hoạt tính dùng cho điện cực dương theo sáng chế, có thể tạo ra pin thứ cấp ion lithi có điện dung cao / đầu ra cao.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig.1 thể hiện vi ảnh điện tử quét của các hạt nano lithi mangan phosphat thu được ở ví dụ 1.

Mô tả chi tiết sáng chế

Lithi mangan phosphat theo sáng chế dùng để chỉ hợp chất chứa cấu trúc tinh thể olivin được thể hiện bằng công thức hóa học LiMnPO_4 và có thể chứa lượng không đáng kể các thành phần khác như các thành phần kích thích miễn là có thể giữ cấu trúc tinh thể olivin, và tỷ lệ chế phẩm tương ứng có thể tăng hoặc giảm một chút. Thành phần kích thích được bổ sung nhằm mục đích làm gia tăng tính dẫn điện tử và tính dẫn ion của lithi mangan phosphat, giảm thay đổi về kích cỡ mạng tinh thể, và tương tự. Na, Mg, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Cs, Ba và tương tự có thể được sử dụng làm thành phần kích thích. Đối với tỷ lệ hàm lượng của thành phần kích thích, đối với các thành phần kích thích khác Fe, nhiều nhất 10% mol của nó tương ứng với thành phần phospho có thể được chứa trong đó. Vì Mn có thể được thế bằng Fe trong cấu trúc tinh thể olivin để giữ dễ dàng cấu trúc tinh thể olivin, nhiều nhất 30% mol Fe tương ứng với thành phần phospho có thể được chứa trong đó. Làm thành phần kích thích, Fe được ưu tiên ở điểm là tính dẫn điện tử và tính

dẫn ion trong tinh thể có thể được tăng cường. Lượng kích thích của Fe được ưu tiên nhỏ do điện áp giảm trong khi phóng điện và mật độ năng lượng bị hạ xuống khi lượng kích thích của Fe quá lớn. Lượng kích thích của Fe tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 20% mol, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 15% mol, còn tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 10% mol và tốt nhất là nhỏ hơn hoặc bằng 5%.

Hạt nano lithi mangan phosphat theo sáng chế dùng để chỉ hạt lithi mangan phosphat trong đó đường kính hạt trung bình của hạt sơ cấp nhỏ hơn hoặc bằng 100 nm. Trong ngữ cảnh này, đường kính hạt trung bình được xác định là giá trị trung bình của các đường kính hạt của 100 hạt, và đường kính hạt của mỗi hạt được xác định từ giá trị trung bình của các đường kính của vòng tròn nội tiếp và vòng tròn ngoại tiếp được xác định từ ảnh hai chiều thu được khi 10 đến 20 hạt được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét loại phát xạ trường để được đặt trong tầm nhìn.

Kích cỡ mầm tinh thể thu được từ đỉnh nhiễu xạ tia X của lithi mangan phosphat theo sáng chế lớn hơn hoặc bằng 10 nm và nhỏ hơn hoặc bằng 50 nm. Vì hạt nano lithi mangan phosphat thường thu được dưới dạng tinh thể đơn, kích cỡ mầm tinh thể tương ứng trực tiếp với đường kính hạt. Như vậy, có kích cỡ mầm tinh thể nhỏ hơn hoặc bằng 50 nm có nghĩa là được micron hóa để có đường kính hạt nhỏ hơn hoặc bằng khoảng 50 nm. Lithi mangan phosphat cần được micron hóa để giảm sức căng tạo ra ở thời điểm nạp-phóng điện vì sự thay đổi về kích cỡ mạng tinh thể ở thời điểm nạp-phóng điện lớn. Với mục đích này, cần kích cỡ mầm tinh thể của nó nhỏ hơn hoặc bằng 50 nm. Khi kích cỡ mầm tinh thể vượt quá 50 nm, điện áp quá mức được yêu cầu để giải hấp các ion lithi từ lithi mangan phosphat ở thời điểm nạp điện. Ngoài ra, có kích cỡ mầm tinh thể nhỏ hơn 10 nm dùng để chỉ trạng thái gần như không có độ kết tinh, và ở hạt nano lithi

mangan phosphate này, sẽ khó tách và gán lithi thuận nghịch.

Ngoài ra, đỉnh nhiễu xạ tia X theo sáng chế có thể được xác định bằng nhiễu xạ kế tia X trong đó Cu được sử dụng làm nguồn tia X. Phổ của đỉnh nhiễu xạ tia X có thể được phân tích bằng phương pháp phân tích Rietveld để xác định kích cỡ mầm tinh thể. Theo phân tích Rietveld, cần kiểm tra tính hữu hiệu của phân tích, và trong trường hợp sử dụng giá trị GOF (sự thích hợp của mô hình hồi quy) làm chỉ số, giá trị chỉ cần nhỏ hơn hoặc bằng 2.0. Ví dụ, D8ADVANCE có sẵn từ Bruker Corporation có thể được sử dụng làm nhiễu xạ kế tia X, và TOPAS có thể được sử dụng làm phần mềm phân tích cho phân tích Rietveld.

Lithi mangan phosphat theo sáng chế đã hoàn toàn xác định các đỉnh ở khoảng 20° , 25° , 29° và 35° thu được bằng nhiễu xạ tia X (ở dưới đây, đơn giản gọi theo thứ tự là đỉnh 20° , đỉnh 25° , đỉnh 29° và đỉnh 35°), và có dấu hiệu được mô tả dưới đây. Đối với đỉnh 20° , đỉnh 25° , đỉnh 29° và đỉnh 35° thu được bằng nhiễu xạ bột tia X được chỉ rõ bằng các mặt theo thứ tự (101), (201), (020) và (311), cường độ của mỗi đỉnh dùng để chỉ cường độ định hướng vào mỗi mặt tinh thể. Cụ thể là, đỉnh 29° được chỉ rõ bằng mặt (020), và cường độ của nó dùng để chỉ cường độ định hướng của sự sinh trưởng hạt theo hướng trục b. Trong bản mô tả sáng chế, giá trị thu được bằng cách chia cường độ của đỉnh 20° , đỉnh 25° hoặc đỉnh 35° cho cường độ đỉnh 29° được biểu hiện theo thứ tự là I_{20}/I_{29} , I_{25}/I_{29} hoặc I_{35}/I_{29} .

Độ kết tinh của lithi mangan phosphat theo sáng chế và hình dạng hạt của nó được xác định bằng ba tỷ lệ cường độ đỉnh I_{20}/I_{29} , I_{25}/I_{29} và I_{35}/I_{29} được xác định bằng nhiễu xạ tia X. Theo khảo sát được thực hiện bởi các tác giả sáng chế, đối với độ kết tinh được yêu cầu để tạo ra lithi mangan phosphat có điện dung tăng cao, đã trở nên rõ

ràng rằng đặc tính định hướng theo hướng cụ thể của tinh thể tốt hơn là cần được hạ xuống nhiều nhất có thể để tạo ra tinh thể phát triển đồng nhất, thay vì được định hướng dọc theo trục b với sự chú ý chỉ được tập trung vào tính dẫn của ion lithi. Mặc dù việc tạo ra tinh thể phát triển đồng nhất làm cho hình dạng của hạt nano gần với hình cầu, điều này được nghĩ rằng có tác dụng giảm bớt sức căng ở bề mặt hạt gây ra bởi sự thay đổi về kích cỡ mạng tinh thể ở thời điểm phản ứng nạp-phóng điện do diện tích bề mặt hạt được giảm đi, và cũng có tác dụng khiến cho toàn bộ hạt hấp thu sức căng thay vì phân bố sức căng theo hướng cụ thể. Đối với hạt nano lithi mangan phosphat hầu như không bị ảnh hưởng bởi sức căng, năng lượng yêu cầu để tách/gắn lithi được nghĩ là giảm đi, và kết quả là, việc này góp phần vào tăng cao điện dung.

Đối với hạt nano lithi mangan phosphat theo sáng chế, I_{20}/I_{29} lớn hơn hoặc bằng 0,88 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,05 và tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,90 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,05. I_{20}/I_{29} dùng để chỉ tỷ lệ của mặt (101) với mặt trục b (020). Mặt (020) và mặt (101) có mối quan hệ trực giao, và tạo ra giá trị I_{20}/I_{29} lớn hơn hoặc bằng 0,88 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,05 có nghĩa là không định hướng hạt nano lithi mangan phosphat cực theo hướng trục b và có nghĩa là tạo ra hình dạng hạt gần với hình cầu thay vì dạng hình tấm. Bằng cách tạo ra hình dạng hạt gần với hình cầu, nó có thể giảm bớt sức căng của mạng tinh thể gây ra bởi việc tách/gắn ion lithi ở thời điểm nạp-phóng điện, và kết quả là, việc này có thể góp phần vào sự tăng điện dung.

Đối với hạt nano lithi mangan phosphat theo sáng chế, I_{25}/I_{29} được ưu tiên lớn hơn hoặc bằng 0,95 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,15. I_{25}/I_{29} dùng để chỉ tỷ lệ của mặt (201) với mặt trục b (020). Mặt (020) và mặt (201) có mối quan hệ trực giao. Việc tạo ra I_{20}/I_{29} lớn hơn hoặc bằng 0,88 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,05 và tạo ra I_{25}/I_{29} lớn hơn hoặc bằng

0,95 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,15 có nghĩa là việc tạo ra hạt còn hạ đặc tính định hướng tinh thể xuống, việc tạo ra tinh thể có định hướng tinh thể đồng nhất hơn và còn tạo ra hình dạng của hạt gần với hình cầu. Như vậy, tác dụng giảm bớt sức căng của mạng tinh thể gây ra bởi tách/gắn ion lithi ở thời điểm nạp-phóng điện được tăng cường, và kết quả là, việc này có thể góp phần vào tăng điện dung.

Đối với hạt nano lithi mangan phosphat theo sáng chế, I_{35}/I_{29} được ưu tiên là lớn hơn hoặc bằng 1,05 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,20. I_{35}/I_{29} dùng để chỉ tỷ lệ của mặt (311) với mặt trục b (020). Việc tạo ra I_{35}/I_{29} lớn hơn hoặc bằng 1,05 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,20 có nghĩa là việc tạo ra hạt nano lithi mangan phosphat còn hạ đặc tính định hướng tinh thể xuống, việc tạo ra tinh thể có định hướng tinh thể đồng nhất hơn và còn tạo ra hình dạng hạt gần với hình cầu. Như vậy, tác dụng giảm bớt sức căng của mạng tinh thể gây ra bởi tách/gắn ion lithi ở thời điểm nạp-phóng điện được tăng cường, và kết quả là, việc này có thể góp phần vào tăng điện dung.

Hạt nano lithi mangan phosphat theo sáng chế được ưu tiên là có độ kết tinh lớn hơn hoặc bằng 45%. Độ kết tinh theo sáng chế dùng để chỉ tỷ lệ thu được bằng cách trộn lithi mangan phosphat với xeri oxit khối lượng ngang bằng làm chất chuẩn và cho hỗn hợp sử dụng nhiễu xạ tia X để được phân tích bằng phương pháp phân tích Rietveld. Có độ kết tinh lớn hơn hoặc bằng 45% có nghĩa là việc tạo ra hạt nano lithi mangan phosphat có đủ một vài phần dạng vô định hình, và hạt nano lithi mangan phosphat được ưu tiên do ion lithi có thể được tách và được gắn thuận nghịch và việc này góp phần vào tăng điện dung. Độ kết tinh theo sáng chế sẽ được xác định theo ví dụ A sau đây.

Bề mặt hạt của hạt nano lithi mangan phosphat theo sáng chế có thể được phủ bằng cacbon và được xử lý dẫn điện, nhờ đó hạt nano lithi mangan phosphat được phủ

cacbon có thể thu được. Trong trường hợp này, giá trị kháng bột của hạt được ưu tiên lớn hơn hoặc bằng $1 \Omega \cdot \text{cm}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. Khi giá trị này lớn hơn hoặc bằng $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, ở thời điểm hạt được tạo thành điện cực, điện dung có bị ức chế một cách đáng kể trong một số trường hợp vì sự kháng điện tử di động từ bộ gom điện đến bề mặt hạt sẽ lớn.

Để đủ rút ra điện dung của lithi mangan phosphat, cacbon được ưu tiên có lượng lớn hơn hoặc bằng 1% khối lượng và nhỏ hơn 10% khối lượng so với hạt nano lithi mangan phosphat được chứa trong hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon này. Bằng cách tạo ra hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon chứa lượng cacbon thích hợp, ở thời điểm hạt được tạo thành điện cực, tính dẫn điện tử ở điện cực được tăng cường và việc này góp phần để khiến hạt nano lithi mangan phosphat có điện dung của chúng. Mặt khác, khi lượng lớn cacbon được bổ sung vào đó, vì tính dẫn các ion lithi bị ức chế bằng cacbon và có khuynh hướng tính dẫn ion bị hạ xuống, lượng cacbon chứa trong đó được ưu tiên hơn là nhỏ hơn 5% khối lượng.

Để sử dụng hạt nano lithi mangan phosphat theo sáng chế làm vật liệu hoạt tính dùng cho điện cực dương cho pin thứ cấp ion lithi, hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon được ưu tiên tổng hợp để được tạo thành dạng hạt thứ cấp, tức là, được tạo thành vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon. Vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon được ưu tiên có hình cầu. Trong ngữ cảnh này, có hình cầu có nghĩa là tạo ra vật thể được tạo hạt ở ảnh hai chiều thu được khi 3 đến 10 vật thể được tạo hạt được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét kiểu phát xạ trường để được đặt trong tầm nhìn có tỷ lệ đường kính của vòng tròn ngoại tiếp của vật thể được tạo hạt với vòng tròn nội tiếp

của nó là lớn hơn hoặc bằng 0,7 và nhỏ hơn hoặc bằng 1. Theo sáng chế, khi giá trị trung bình của các tỷ lệ đường kính của vòng tròn ngoại tiếp của vật thể được tạo hạt với vòng tròn nội tiếp của nó trong trường hợp mà 100 vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon được quan sát lớn hơn hoặc bằng 0,7 và nhỏ hơn hoặc bằng 1, vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon được đánh giá là có dạng hình cầu. Ngoài ra, theo sáng chế, 80 hoặc nhiều hơn vật thể được tạo hạt được ưu tiên có dạng hình cầu khi 100 vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon được quan sát.

Đường kính hạt trung bình của vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon được ưu tiên lớn hơn hoặc bằng 0,1 μm và nhỏ hơn hoặc bằng 30 μm . Khi đường kính hạt trung bình nhỏ hơn hoặc bằng 0,1 μm , hàm lượng chất rắn của bột nhão điện cực bị hạ xuống và có khuynh hướng lượng dung môi được yêu cầu để phủ bị tăng. Ngoài ra, trong trường hợp mà đường kính hạt trung bình lớn hơn hoặc bằng 30 μm , ở thời điểm sản xuất điện cực, sự gồ ghề được tạo thành trên bề mặt điện cực và có khuynh hướng phản ứng pin hầu như không tiến hành đều trong điện cực.

Phương pháp sản xuất hạt nano lithi mangan phosphat theo sáng chế không giới hạn cụ thể, và được ưu tiên là loại dung môi, tỷ lệ phần trăm bị chiếm bởi hơi ẩm trong dung môi, tốc độ khuấy, nhiệt độ tổng hợp và nguyên liệu được kiểm soát thích hợp để sản xuất hạt nano lithi mangan phosphat sử dụng kỹ thuật tổng hợp pha lỏng. Sau đây, phương pháp sản xuất hạt nano lithi mangan phosphat theo sáng chế bằng kỹ thuật tổng hợp pha lỏng sẽ được mô tả.

Đối với sản xuất hạt nano lithi mangan phosphat theo sáng chế bằng kỹ thuật

tổng hợp pha lỏng, như nguyên liệu mangan, mangan sulfat, mangan clorua, mangan nitrat, mangan format, mangan axetat và hydrat của nó có thể được sử dụng. Ngoài ra, như nguyên liệu thô là axit phosphoric, amoni dihydro phosphat, diamoni hydrophosphat, lithi dihydro phosphat, dilithi hydrophosphat, trilithi phosphat và hydrat của nó có thể được sử dụng. Ngoài ra, như nguyên liệu lithi, lithi hydroxit, lithi cacbonat, lithi clorua, lithi dihydro phosphat, dilithi hydrophosphat, trilithi phosphat và hydrat của nó có thể được sử dụng. Bằng cách sử dụng mangan sulfat, axit phosphoric và lithi hydroxit theo tỷ lệ 1 : 1 : 3 về tỷ lệ mol, hạt nano lithi mangan phosphat theo sáng chế có thể được sản xuất một cách thích hợp mà không tạo ra các sản phẩm phụ.

Đối với loại dung môi được sử dụng trong tổng hợp pha lỏng, từ các điểm cho phép sinh trưởng hạt được kiểm soát và cho phép định hướng tinh thể được kiểm soát, dung môi hữu cơ có đặc tính phối hợp được ưu tiên. Trong số các dung môi phối hợp, ví dụ được ưu tiên về dung môi bao gồm dung môi có rượu. Ví dụ cụ thể về dung môi có rượu bao gồm etylen glycol, dietylen glycol, trietylen glycol, tetraetylen glycol, 2-propanol, 1,3-propandiol và 1,4-butandiol. Khác với các dung môi này, dung môi phân cực như N-metylpyrrolidon, dimetyl sulfoxit, tetrahydrofuran, axetonitril, N,N-dimetylformamit và axit axetic có thể được sử dụng. Nhiều loại dung môi có thể được trộn để được sử dụng làm dung môi. Để kiểm soát đặc tính định hướng của tinh thể lithi mangan phosphat và sản xuất hạt nano lithi mangan phosphat theo sáng chế, vì dung môi được yêu cầu có đặc tính phối hợp mạnh với lithi mangan phosphat, trong số các dung môi được mô tả ở trên, dietylen glycol, trietylen glycol và tetraetylen glycol, mà đặc biệt mạnh về đặc tính phối hợp, được ưu tiên, và trong số các dung môi này, dietylen

glycol được ưu tiên.

Dung môi hữu cơ được ưu tiên sử dụng làm dung môi cho tổng hợp pha lỏng. Để tạo ra nguyên liệu lithi, nguyên liệu thô là mangan và nguyên liệu thô là axit phosphoric hòa tan đồng đều và để kiểm soát đặc tính phối hợp với hạt nano lithi mangan phosphat, dung môi còn được ưu tiên là hỗn hợp của dung môi hữu cơ và nước. Tỷ lệ bị chiếm bởi nước trong toàn bộ dung môi khi hoàn tất tổng hợp được ưu tiên lớn hơn hoặc bằng 15% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 50% khối lượng. Khi tỷ lệ nước nhỏ hơn hoặc bằng 15% khối lượng, sẽ khó hòa tan tất cả các nguyên liệu, và khi tỷ lệ nước lớn hơn hoặc bằng 50% khối lượng, tác dụng phối hợp của dung môi hữu cơ giảm và khó tạo ra lithi mangan phosphat thành các hạt nano có kích cỡ mầm tinh thể nhỏ hơn hoặc bằng 50 nm.

Hạt nano lithi mangan phosphat theo sáng chế có thể thu được bằng cách bổ sung dung dịch của nguyên liệu thô là mangan và nguyên liệu thô là axit phosphoric vào dung dịch nguyên liệu thô là lithi được khuấy ở tốc độ cao để có hỗn hợp nguyên liệu, và sau đó gia nhiệt hỗn hợp nguyên liệu đến nhiệt độ tổng hợp có khuấy ở áp suất thường hoặc trong áp suất nhỏ hơn hoặc bằng 0,13 MPa gần với áp suất thường. Bằng cách bổ sung axit phosphoric và mangan sulfat vào dung dịch nguyên liệu thô là lithi được khuấy ở tốc độ cao, dung dịch phân tán của tiền chất hạt mịn được định hướng một cách yếu ớt theo hướng định hướng tinh thể cụ thể có thể thu được. Sau đó, bằng cách gia nhiệt dung dịch phân tán, hạt lithi mangan phosphat có kích cỡ nano cuối cùng có thể thu được. Được khuấy ở tốc độ cao theo sáng chế dùng để chỉ việc được khuấy ở vận tốc vòng lớn hơn hoặc bằng 1 m/giây.

Ví dụ, trong trường hợp mà hạt nano lithi mangan phosphat theo sáng chế được sản xuất bằng kỹ thuật tổng hợp pha lỏng trong đó mangan sulfat, axit phosphoric và

lithi hydroxit được sử dụng làm nguyên liệu và tỷ lệ nguyên liệu được thiết lập là Mn : P : Li = 1 : 1 : 3 về tỷ lệ mol, lithi hydroxit được ưu tiên hòa tan trong dung dịch dietylen glycol có nước, sau đó, dung dịch có nước trong đó axit phosphoric và mangan sulfat được hòa tan được bổ sung vào dung dịch dietylen glycol có nước ở trạng thái được khuấy ở tốc độ cao ở nhiệt độ thông thường khoảng 25°C để tạo ra dung dịch tiền chất, và sau đó, dung dịch tiền chất này được gia nhiệt đến nhiệt độ tổng hợp.

Nhiệt độ tổng hợp được ưu tiên cao hơn hoặc bằng 100°C và thấp hơn hoặc bằng 150°C. Để khiến phản ứng hóa học trong đó nguyên liệu được chuyển hóa thành lithi mangan phosphat tiến hành, cần cung cấp lượng năng lượng nhiệt nhất định. Việc tạo thành hạt nano lithi mangan phosphat được đẩy mạnh ở nhiệt độ cao là cao hơn hoặc bằng 100°C. Ngoài ra, kích cỡ hạt được tạo thành đáng kể phụ thuộc vào nhiệt độ tổng hợp. Khi hạt được tổng hợp ở nhiệt độ cao hơn 150°C, hạt này có khả năng phát triển thành hạt thô và sẽ khó thu được các hạt nano có kích thước mầm tinh thể là nhỏ hơn hoặc bằng 50 nm.

Ngoài ra, tổng hợp pha lỏng cần được thực hiện trong áp suất nhỏ hơn hoặc bằng 0,13 MPa gần với áp suất thông thường. Áp suất được ưu tiên nhỏ hơn hoặc bằng 0,12 MPa để làm yếu đi đặc tính định hướng ở sự phát triển tinh thể, áp suất tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 0,11 MPa, và còn tốt hơn là, tổng hợp pha lỏng được thực hiện ở áp suất thông thường. Thông thường, các trường hợp mà thu được hạt có độ kết tinh cao khi tổng hợp trong áp suất dương sử dụng nồi hấp hoặc tương tự, và có khuynh hướng định hướng tinh thể theo hướng cụ thể được tăng cường khi hạt được tổng hợp trong áp suất dương.

Để tạo ra hạt nano lithi mangan phosphat theo sáng chế thành hạt nano lithi

mangan phosphat được phủ cacbon, phương pháp trộn hạt nano lithi mangan phosphat với một loại sacarit như glucoza và đốt hỗn hợp ở khoảng 700°C trong không khí trơ để tạo thành lớp cacbon trên bề mặt hạt được ưu tiên. Thích hợp là lượng cacbon chứa trong hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon được kiểm soát bằng lượng của loại sacarit được trộn.

Để tạo ra hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon theo sáng chế thành vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon, hạt được ưu tiên là được sấy phun ở lớp phủ cacbon để được tạo hạt. Cụ thể là, hạt nano lithi mangan phosphat, loại sacarit và nước được ưu tiên được trộn để tạo ra dung dịch phân tán và dung dịch phân tán được sấy/tạo hạt bằng cách sấy phun, và sau đó, được đốt ở khoảng 700°C trong không khí trơ.

Pin ion lithi theo sáng chế bao gồm, làm vật liệu dùng làm điện cực dương, hạt nano lithi mangan phosphat theo sáng chế, hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon theo sáng chế hoặc vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon theo sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn bằng cách tham chiếu đến các ví dụ, nhưng sáng chế không chỉ giới hạn ở các ví dụ này. Ngoài ra, các giá trị tính chất vật lý ở ví dụ thực hiện sáng chế được xác định bằng các phương pháp sau đây. "Phần" ở ví dụ thực hiện sáng chế có nghĩa là "phần khối lượng" trừ khi có quy định khác.

A. Tính toán kích cỡ mầm tinh thể và tỷ lệ cường độ đỉnh

Đối với kích cỡ mầm tinh thể và hình nhiễu xạ bột tia X của mẫu, sử dụng D8

ADVANCE có sẵn từ Bruker ASX K.K., phép đo được thực hiện. Các điều kiện đo là $2\theta = 5^\circ$ đến 70° , khoảng quét là $0,02^\circ$ và tốc độ quét là 20 giây/độ được chấp nhận để thực hiện phép đo. Mẫu được phân tích để tính toán kích cỡ mầm tinh thể bằng phương pháp phân tích Rietveld sử dụng phần mềm phân tích nhiễu xạ bột tia X TOPAS có sẵn từ Bruker ASX K.K. Sử dụng phần mềm phân tích nhiễu xạ bột tia X EVA có sẵn từ Bruker ASX K.K., việc loại bỏ cơ sở (hệ số 1,77) được thực hiện và cường độ đỉnh được đọc để tính tỷ lệ cường độ đỉnh. Giá trị thu được bằng cách chia mỗi cường độ trong số đỉnh 20° , đỉnh 25° và đỉnh 35° cho cường độ đỉnh 29° được xác định theo thứ tự dưới dạng I_{20}/I_{29} , I_{25}/I_{29} và I_{35}/I_{29} .

B. Phép đo độ kết tinh

Sử dụng D8 ADVANCE có sẵn từ Bruker ASX K.K., phép đo độ kết tinh được thực hiện bằng nhiễu xạ bột tia X. Với sự cân bằng, 50 mg phần hạt lithi mangan phosphat và xeri oxit (Sigma-Aldrich Co. LLC.) theo thứ tự được cân và được trộn trong cối để tạo ra mẫu, và mẫu này được sử dụng nhiễu xạ bột tia X. Sử dụng phần mềm phân tích nhiễu xạ bột tia X TOPAS có sẵn từ Bruker ASX K.K., mẫu được phân tích bằng phương pháp phân tích Rietveld để tính tỷ lệ của lithi mangan phosphat với xeri oxit, và tỷ lệ của lithi mangan phosphat được xác định dưới dạng độ kết tinh.

C. Phép đo điện trở suất

Sử dụng Loresta (nhãn hiệu đã đăng ký) GP có sẵn từ Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd., điện trở suất được xác định. 100 mg hạt lithi mangan phosphat được đặt trong dụng cụ nén có đường kính ϕ 13 mm, và áp lực 8 tấn được áp dụng vào đó bằng máy nén để tạo hạt thành viên, sau đó viên này được xác định điện trở suất.

D. Phép đo tỷ lệ cacbon

Hạt nano lithi mangan phosphat được xác định tỷ lệ khối lượng cacbon được chứa trong đó bằng máy phân tích đốt cacbon/lưu huỳnh EMIA-810W có sẵn từ HORIBA, Ltd.

E. Phép đo phân bố kích cỡ hạt

Sử dụng thiết bị đo phân bố kích cỡ hạt kiểu nhiễu xạ/tán xạ laze LA-920 có sẵn từ HORIBA, Ltd., hạt nano lithi mangan phosphat sau khi được tạo hạt được xác định đường kính hạt thứ cấp trung bình.

F. Phép đo đặc tính nạp và phóng điện

Điện cực được sản xuất có các hạt lithi mangan phosphat thu được theo cách sau đây. Với máy trộn kiểu hành tinh, 900 phần khối lượng hạt nano lithi mangan phosphat, 50 phần khối lượng muối axetylen (DENKA BLACK (nhãn hiệu đã đăng ký) có sẵn từ Denka Company Giới hạn) làm phụ gia dẫn điện, 50 phần khối lượng polyvinyliden florua (Arkema K.K. Kynar HSV900) làm chất gắn kết và 1200 phần khối lượng N-methylpyrrolidon làm dung môi được trộn để thu được bột nhão điện cực. Bột nhão điện cực được sử dụng cho tấm lá nhôm (dày 18 μm) sử dụng lưới nạo (300 μm) và được sấy trong 30 phút ở 80°C để thu được tấm điện cực. Tấm điện cực đã sản xuất được cắt ra thành mảnh có đường kính 15,9 mm làm điện cực dương, tấm lá lithi được cắt ra thành mảnh có đường kính 16,1 mm và độ dày 0,2 mm được sử dụng làm điện cực âm, tấm Celgard (nhãn hiệu đã đăng ký) #2400 (có sẵn từ Celgard K.K.) được cắt ra thành mảnh có đường kính 20 mm được sử dụng làm bộ tách, dung môi etylen cacbonat chứa LiPF_6 ở nồng độ 1 M : dietyl cacbonat = 3 : 7 (tỷ lệ thể tích) được sử dụng làm dung dịch điện phân, và pin đồng xu kiểu 2032 được sản xuất để thực hiện đánh giá điện hóa. Trong phép đo, điện dung theo lý thuyết được thiết lập đến 171 mAh/g, phép đo nạp và phóng

điện được thực hiện ở tốc độ 0,1 C ba lần, và tiếp theo, thực hiện ở tốc độ 3 C ba lần, và điện dung ở thời điểm phóng điện lần thứ ba của mỗi tốc độ được xác định dưới dạng điện dung phóng điện.

Ví dụ 1

Trong 16 g nước tinh khiết, 60 mmol lithi hydroxit monohydrat được hòa tan, sau đó 104 g dietylen glycol được bổ sung vào đó để sản xuất dung dịch lithi hydroxit/dietylen glycol có nước. Với dung dịch lithi hydroxit/dietylen glycol có nước thu được khuấy ở 2000 vòng/phút bằng thiết bị phân tán đồng nhất (HOMOGENIZING DISPER Model 2.5 có sẵn từ PRIMIX Corporation), dung dịch có nước được sản xuất bằng cách hòa tan 20 mmol axit phosphoric (dung dịch có nước 85%) và 20 mmol mangan sulfat monohydrat trong 10 g nước tinh khiết được bổ sung để thu được tiền chất hạt nano lithi mangan phosphat. Dung dịch tiền chất thu được được gia nhiệt đến 110°C và giữ ở nhiệt độ này trong 2 giờ để thu được hạt nano lithi mangan phosphat dưới dạng chất rắn. Các hạt nano thu được được bổ sung vào nước tinh khiết, và loại bỏ dung môi bằng thiết bị tách ly tâm được lặp lại để rửa các hạt nano. Như được thể hiện trên Fig.1, hạt nano lithi mangan phosphat thu được được xác định có hình dạng tương tự với hình dạng của vật rắn tròn xoay hình elip. Quá trình tổng hợp được lặp lại cho đến khi khối lượng hạt lithi mangan phosphat thu được sau khi được rửa là 10 g.

Với 10 g hạt nano lithi mangan phosphat thu được, 2,5 g glucoza và 40 g nước tinh khiết được bổ sung và được trộn vào đó, và sử dụng thiết bị sấy phun (ADL-311-A có sẵn từ Yamato Scientific Co., Ltd.), các hạt nano được tạo hạt trong điều kiện đường kính vòi là 400 μm , nhiệt độ sấy là 150°C và áp suất phun là 0,2 MPa. Hạt đã tạo thu được được đốt trong lò đốt trong 1 giờ ở 700°C trong không khí nitơ để thu được vật thể

dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon.

Theo A. ở trên, phép đo nhiễu xạ bột tia X được thực hiện. Thu được tỷ lệ cường độ đỉnh của $I_{20}/I_{29} = 1,01$, $I_{25}/I_{29} = 1,07$ và $I_{35}/I_{29} = 1,14$, và kích cỡ mầm tinh thể được xác định bằng 41,2 nm.

Theo B. ở trên, độ kết tinh được xác định. Độ này được xác định bằng 49%.

Theo C. ở trên, điện trở suất được xác định. Điện trở suất này được xác định bằng 89 k Ω •cm.

Theo D. ở trên, tỷ lệ cacbon được xác định. Tỷ lệ này được xác định bằng 3,5% khối lượng.

Theo E. ở trên, phân bố kích cỡ hạt được xác định. Đường kính hạt trung bình được xác định bằng 9,2 μm .

Theo F. ở trên, điện dung phóng điện được xác định trong các điều kiện là điện áp giới hạn trên bằng 4,4 V và điện áp giới hạn dưới bằng 3,0 V. Các điện dung phóng điện được xác định bằng 142 mAh/g ở tốc độ 0,1 C và 109 mAh/g ở tốc độ 3 C.

Các kết quả được thể hiện trong bảng 1. Trong bảng này, DEG, TriEG và TEG theo thứ tự dùng để chỉ dietylen glycol, trietylen glycol và tetraetylen glycol.

Ví dụ 2

Vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon thu được theo cách giống như cách ở ví dụ 1 ngoại trừ nhiệt độ tổng hợp được thiết lập bằng 125°C. Các kết quả thu được bằng cách đánh giá vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon tổng hợp theo cách giống như cách ở ví dụ 1 được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ 3

Vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon thu được theo cách giống như cách ở ví dụ 1 ngoại trừ nhiệt độ tổng hợp được thiết lập bằng 140°C. Các kết quả thu được bằng cách đánh giá vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon tổng hợp theo cách giống như cách ở ví dụ 1 được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ 4

Vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon thu được theo cách giống như cách ở ví dụ 1 ngoại trừ số vòng quay của thiết bị phân tán đồng nhất được thiết lập bằng 3000 vòng/phút. Các kết quả thu được bằng cách đánh giá vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon tổng hợp theo cách giống như cách ở ví dụ 1 được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ 5

Vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon thu được theo cách giống như cách ở ví dụ 1 ngoại trừ số vòng quay của thiết bị phân tán đồng nhất được thiết lập bằng 4000 vòng/phút. Các kết quả thu được bằng cách đánh giá vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon tổng hợp theo cách giống như cách ở ví dụ 1 được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ 6

Vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon thu được theo cách giống như cách ở ví dụ 1 ngoại trừ dung môi được sử dụng trong quá trình tổng hợp được thay đổi từ dietylen glycol thành trietylen glycol. Các kết

quả thu được bằng cách đánh giá vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon tổng hợp theo cách giống như cách ở ví dụ 1 được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ 7

Vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon thu được theo cách giống như cách ở ví dụ 1 ngoại trừ dung môi được sử dụng trong quá trình tổng hợp được thay đổi từ 104 g dietylen glycol thành 48 g tetraetylen glycol. Các kết quả thu được bằng cách đánh giá vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon tổng hợp theo cách giống như cách ở ví dụ 1 được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ 8

Vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon thu được theo cách giống như cách ở ví dụ 1 ngoại trừ dung môi được sử dụng trong quá trình tổng hợp được thay đổi từ 104 g dietylen glycol thành 104 g tetraetylen glycol. Các kết quả thu được bằng cách đánh giá hạt nano lithi mangan phosphat tổng hợp theo cách giống như cách ở ví dụ 1 được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ 9

Theo cách giống như cách ở ví dụ 1, 10 g hạt nano lithi mangan phosphat được tổng hợp ngoại trừ nhiệt độ tổng hợp được thiết lập bằng 160°C. Sau đó, hạt thu được được nghiền bằng máy nghiền bi kiểu hành tinh, sau đó hạt đã nghiền được bổ sung 2,5 g glucoza và 40 g nước tinh khiết như đối với ví dụ 1, và hỗn hợp được sấy phun và sau đó được đốt. Trong quy trình xử lý máy nghiền bi kiểu hành tinh, P5 có sẵn từ Fritsch

Japan Co., Ltd. được sử dụng làm thân thiết bị, bình 45 ml được làm từ zircon được sử dụng làm bình, mười tám hạt 10 mm được làm từ zircon được sử dụng làm hạt, và quy trình xử lý được thực hiện trong các điều kiện là số vòng quay bằng 300 vòng/phút và thời gian xử lý là 6 giờ. Các kết quả thu được bằng cách đánh giá vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon tổng hợp theo cách giống như cách ở ví dụ 1 được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ 10

Vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon thu được theo cách giống như cách ở ví dụ 1 ngoại trừ 16 mmol mangan sulfat monohydrat và 4 mmol sắt sulfat heptahydrat được hòa tan. Các kết quả thu được bằng cách đánh giá vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat tổng hợp theo cách giống như cách ở ví dụ 1 được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ 11

Vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon thu được theo cách giống như cách ở ví dụ 1 ngoại trừ 17 mmol mangan sulfat monohydrat và 3 mmol sắt sulfat heptahydrat được hòa tan. Các kết quả thu được bằng cách đánh giá vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat tổng hợp theo cách giống như cách ở ví dụ 1 được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ so sánh 1

Vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon thu được theo cách giống như cách ở ví dụ 1 ngoại trừ số vòng quay của thiết bị phân tán đồng hóa được thiết lập bằng 500 vòng/phút. Các kết quả thu được bằng cách

đánh giá vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon tổng hợp theo cách giống như cách ở ví dụ 1 được thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ so sánh 2

Vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon thu được theo cách giống như cách ở ví dụ 1 ngoại trừ lượng nước tinh khiết trong đó lithi hydroxit được hòa tan được thay đổi từ 16 g thành 117 g. Các kết quả thu được bằng cách đánh giá vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon tổng hợp theo cách giống như cách ở ví dụ 1 được thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ so sánh 3

Vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon thu được theo cách giống như cách ở ví dụ 1 ngoại trừ dung dịch tiền chất của hạt nano lithi mangan phosphat được đặt trong bình bịt kín chống áp lực, được gia nhiệt đến 110°C và giữ ở nhiệt độ này trong 4 giờ thay vì được gia nhiệt đến 110°C ở áp suất thông thường và giữ ở nhiệt độ đó trong 2 giờ. Các kết quả thu được bằng cách đánh giá vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon tổng hợp theo cách giống như cách ở ví dụ 1 được thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ so sánh 4

Vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon thu được theo cách giống như cách ở ví dụ 1 ngoại trừ dung dịch lithi hydroxit/dietylen glycol có nước được gia nhiệt đến 110°C, dung dịch có nước được tạo ra bằng cách hòa tan 20 mmol axit phosphoric (dung dịch có nước 85%) và 20 mmol

mangan sulfat tetrahydrat trong 10 g nước tinh khiết được bổ sung, và dung dịch được giữ ở nhiệt độ này trong 2 giờ. Các kết quả thu được bằng cách đánh giá vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon tổng hợp theo cách giống như cách ở ví dụ 1 được thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ so sánh 5

Vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon thu được theo cách giống như cách ở ví dụ 9 ngoại trừ việc nghiền bằng máy nghiền bi kiểu hành tinh không được thực hiện. Các kết quả thu được bằng cách đánh giá vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon tổng hợp theo cách giống như cách ở ví dụ 1 được thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ so sánh 6

Trong 4,4 g nước, 20 mmol mangan axetat tetrahydrat được hòa tan và 60 g dietylen glycol được bổ sung vào đó, sau đó các thành phần này được giữ ở 110°C trong 1 giờ để thu được nhũ tương màu nâu. Trong khi nhiệt độ của nhũ tương mangan axetat thu được được duy trì ở 110°C, dung dịch có nước được tạo ra bằng cách hòa tan 20 mmol lithi dihydro phosphat trong 9,17 g nước được bổ sung từng giọt vào dung dịch mangan, và các thành phần này được giữ ở nhiệt độ trong 4 giờ để thu được hạt nano lithi mangan phosphat dưới dạng chất rắn. Các hạt nano thu được được rửa theo cách giống như cách ở ví dụ 1, và sau đó, được tạo hạt bằng cách sấy phun và xử lý phủ cacbon bằng glucoza. Các kết quả thu được bằng cách đánh giá vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon tổng hợp theo cách giống như cách ở ví dụ 1 được thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ so sánh 7

Trong 190 g nước tinh khiết, 40 mmol trilithi phosphat và 40 mmol mangan sulfat monohydrat được hòa tan, và được giữ ở 130°C trong 1 giờ sử dụng bình chống áp lực để thu được hạt nano lithi mangan phosphat dưới dạng chất rắn. Các hạt nano thu được được rửa, tạo hạt và xử lý phủ cacbon tương tự như ở ví dụ 1. Các kết quả thu được bằng cách đánh giá vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon tổng hợp theo cách giống như cách ở ví dụ 1 được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 1

	Số vòng quay vòng/phút	Dung môi	Tỷ lệ phần trăm của nước trong dung môi (%)	Nhiệt độ tổng hợp (°C)	Tỷ lệ Mn/Fe	I_{20}/I_{29}	I_{25}/I_{29}	I_{35}/I_{29}
Ví dụ 1	2000	DEG + nước	20	110	100/0	1,01	1,07	1,14
Ví dụ 2	2000	DEG + nước	20	125	100/0	1,02	1,11	1,12
Ví dụ 3	2000	DEG + nước	20	140	100/0	0,99	1,09	1,18
Ví dụ 4	3000	DEG + nước	20	110	100/0	0,94	0,97	1,11
Ví dụ 5	4000	DEG + nước	20	110	100/0	0,91	0,96	1,11
Ví dụ 6	2000	TriEG + nước	20	110	100/0	0,92	0,94	1,06
Ví dụ 7	2000	TEG + nước	35	110	100/0	0,92	0,95	1,03
Ví dụ 8	2000	TEG + nước	20	110	100/0	0,90	0,91	0,99
Ví dụ 9	2000	DEG + nước	20	160	100/0	1,00	1,05	1,15
Ví dụ 10	2000	DEG + nước	20	110	80/20	0,91	1,01	1,09
Ví dụ 11	2000	DEG + nước	20	110	85/15	0,91	1,01	1,12

	Kích cỡ mầm tinh thể (nm)	Độ kết tinh (%)	Điện trở suất (k Ω •cm)	Tỷ lệ cacbon (% khối lượng)	Đường kính hạt trung bình sau khi được tạo hạt (μ m)	Điện dung phóng điện 0,1 C (mAh/g)	Điện dung phóng điện 3 C (mAh/g)
Ví dụ 1	41,2	49	89	3,5	9,2	142	109
Ví dụ 2	44,5	51	30	3,8	10,3	143	100
Ví dụ 3	49,0	55	15	4,5	11,1	142	91
Ví dụ 4	38,5	49	102	3,3	9,2	135	102
Ví dụ 5	37,4	49	212	3,1	9,3	136	111
Ví dụ 6	35,4	54	29	2,7	8,5	127	101
Ví dụ 7	40,1	53	54	3,8	12,2	122	89
Ví dụ 8	39,3	53	57	3,4	11,5	115	85
Ví dụ 9	22,3	31	252	2,7	4,3	97	60
Ví dụ 10	40,6	52	9	3,9	11,1	149	139
Ví dụ 11	37,9	51	13	4,1	10,5	147	133

Bảng 2

	Số vòng quay vòng/phút	Dung môi	Tỷ lệ phần trăm của nước trong dung môi (%)	Nhiệt độ tổng hợp (°C)	Tỷ lệ Mn/Fe	I ₂₀ /I ₂₉	I ₂₅ /I ₂₉	I ₃₅ /I ₂₉
Ví dụ so sánh 1	500	DEG + nước	20	110	100/0	0,79	0,96	1,08
Ví dụ so sánh 2	2000	DEG + nước	55	110	100/0	0,87	0,93	0,99
Ví dụ so sánh 3	2000	DEG + nước	20	110	100/0	0,72	0,82	0,91
Ví dụ so sánh 4	2000	DEG + nước	20	110	100/0	0,80	0,90	0,98
Ví dụ so sánh 5	2000	DEG + nước	20	160	100/0	1,00	1,07	1,19
Ví dụ so sánh 6	500	DEG	18	110	100/0	0,68	0,88	0,78
Ví dụ so sánh 7	0	nước	100	130	100/0	0,63	0,85	0,93

	Kích cỡ mầm tinh thể (nm)	Độ kết tinh (%)	Điện trở suất ($k\Omega \cdot cm$)	Tỷ lệ cacbon (% khối lượng)	Đường kính hạt trung bình sau khi được tạo hạt (μm)	Điện dung phóng điện 0,1 C (mAh/g)	Điện dung phóng điện 3 C (mAh/g)
Ví dụ so sánh 1	40,4	50	77	3,6	10,1	68	43
Ví dụ so sánh 2	56,7	52	45	4,5	8	65	39
Ví dụ so sánh 3	36,0	53	113	3,1	13,1	54	10
Ví dụ so sánh 4	33,5	52	61	3,4	10,1	44	10
Ví dụ so sánh 5	55,4	57	18	5,5	16,5	70	38
Ví dụ so sánh 6	22,2	49	56	3,2	11,2	69	33
Ví dụ so sánh 7	31,2	56	77	3,9	10,9	76	55

Yêu cầu bảo hộ

1. Hạt nano lithi mangan phosphat, hạt nano này có tỷ lệ I_{20}/I_{29} , cường độ đỉnh ở 20° với cường độ đỉnh ở 29° thu được bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, lớn hơn hoặc bằng 0,88 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,05, và kích cỡ mầm tinh thể được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X lớn hơn hoặc bằng 10 nm và nhỏ hơn hoặc bằng 50 nm.
2. Hạt nano lithi mangan phosphat theo điểm 1, trong đó I_{20}/I_{29} lớn hơn hoặc bằng 0,90 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,05.
3. Hạt nano lithi mangan phosphat theo điểm 1, trong đó hạt nano này còn có tỷ lệ I_{25}/I_{29} , cường độ đỉnh ở 25° so với cường độ đỉnh ở 29° thu được bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, lớn hơn hoặc bằng 0,95 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,15.
4. Hạt nano lithi mangan phosphat theo điểm 1, trong đó hạt nano này còn có tỷ lệ I_{35}/I_{29} , cường độ đỉnh ở 35° với cường độ đỉnh ở 29° thu được bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, lớn hơn hoặc bằng 1,05 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,20.
5. Hạt nano lithi mangan phosphat theo điểm 1, trong đó hạt nano này còn có độ kết tinh lớn hơn hoặc bằng 45%.
6. Hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon, trong đó hạt nano này chứa hạt nano lithi mangan phosphat theo điểm 1 và cacbon phủ lên hạt nano lithi mangan phosphat này.
7. Hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon theo điểm 6, trong đó hạt nano này chứa cacbon với tỷ lệ lớn hơn hoặc bằng 1% khối lượng và nhỏ hơn 10% khối lượng so với hạt nano lithi mangan phosphat.

8. Vật thể dạng hạt được tạo thành từ hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon, vật thể này chứa hạt nano lithi mangan phosphat được phủ cacbon theo điểm 6 được tạo hạt để có đường kính hạt trung bình lớn hơn hoặc bằng 0,1 μm và nhỏ hơn hoặc bằng 30 μm .

9. Phương pháp sản xuất hạt nano lithi mangan phosphat, phương pháp này bao gồm các bước:

bổ sung dung dịch của nguyên liệu thô là mangan và nguyên liệu thô là axit phosphoric vào dung dịch nguyên liệu thô là lithi được khuấy ở tốc độ lớn hơn hoặc bằng 2000 vòng/phút để thu được hỗn hợp nguyên liệu thô, trong đó dung môi cho hỗn hợp nguyên liệu thô là hỗn hợp của dung môi hữu cơ và nước, trong đó tỷ lệ của nước trong dung môi lớn hơn hoặc bằng 15% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 50% khối lượng và sau đó

gia nhiệt hỗn hợp nguyên liệu thô này đến nhiệt độ tổng hợp ở áp suất nhỏ hơn hoặc bằng 0,13 MPa.

10. Pin ion lithi, chứa hạt lithi mangan phosphat theo điểm 1 làm vật liệu dùng cho điện cực dương.

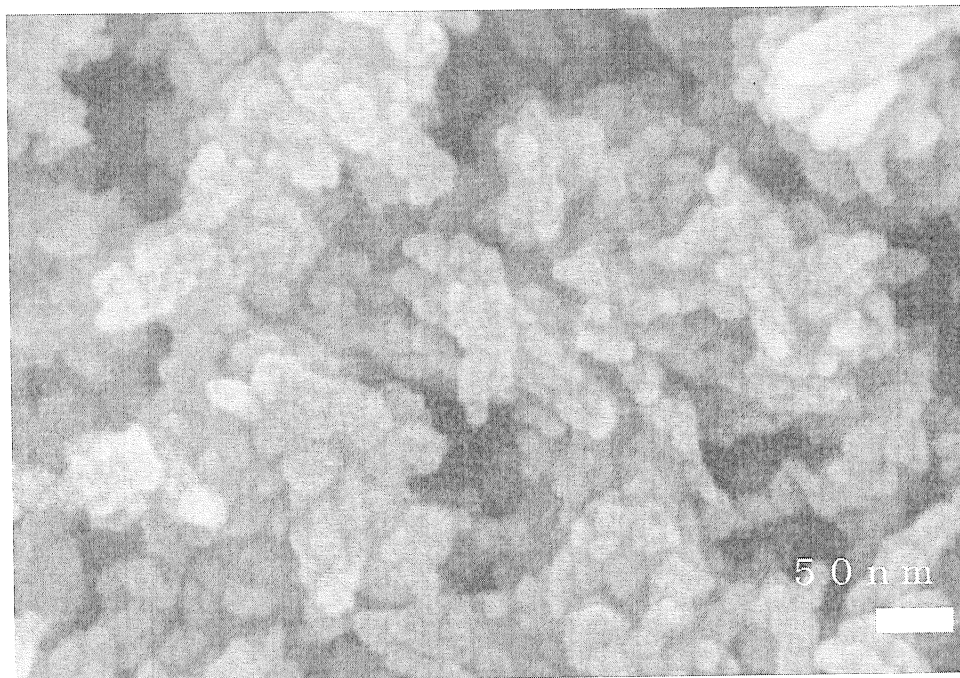


Fig.1