



(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)



1-0052481

(51)^{2020.01} H01M 4/52; C01G 53/06; H01M 10/30 (13) B

(21) 1-2021-00310

(22) 11/07/2019

(86) PCT/US2019/041353 11/07/2019

(87) WO2020/014446 16/01/2020

(30) 62/697,478 13/07/2018 US

(45) 27/10/2025 451

(43) 25/11/2021 404A

(76) 1. GÉNIN, François (US)

2843 Forest Ave., Berkeley, California 94705, United States of America

2. GÉNIN, Jean-Marie (FR)

Bas Chateau, 54290 Neuville-Sur-Moselle, France

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

(54) HỢP CHẤT KIỂU HYDROXIT LỚP KÉP (DLH), VẬT LIỆU CHỨA HỢP CHẤT NÀY TRONG ĐIỆN CỰC CỦA THIẾT BỊ DỰ TRỮ NĂNG LƯỢNG VỚI GRAPHIT, NHỰA COMPOZIT VÀ CHẤT ĐIỆN PHÂN, PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ HỢP CHẤT VÀ PHƯƠNG PHÁP TẠO RA THIẾT BỊ DỰ TRỮ NĂNG LƯỢNG

(21) 1-2021-00310

(57) Sáng chế đề cập đến hợp chất kiểu hydroxit lớp kép chứa cả ion niken có hóa trị hai và hóa trị ba, và sử dụng hợp chất này trong điện cực của thiết bị dự trữ năng lượng, ngoài điện cực đã phát triển trước đó bằng cách sử dụng “hợp chất gỉ xanh” Fe^{2+} và Fe^{3+} .

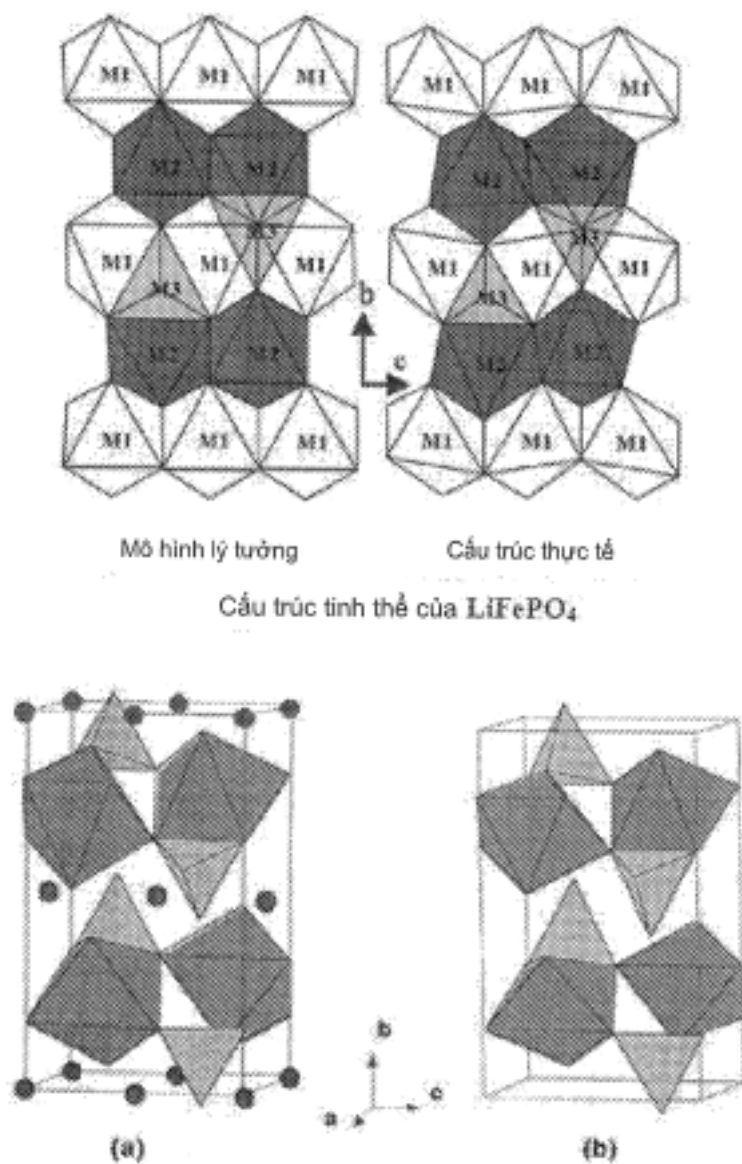


Fig. 2. Cấu trúc tinh thể của (a) $\text{Li Fe}^{\text{II}}\text{PO}_4$, (b) $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hợp chất kiểu hydroxit lớp kép (double layered hydroxide - DLH) chứa cả ion niken có hóa trị hai và hóa trị ba và việc sử dụng hợp chất này trong điện cực của thiết bị dự trữ năng lượng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thiết bị dự trữ năng lượng (chẳng hạn như pin thứ cấp/pin nạp lại được, bộ pin nạp lại được và acquy) thường bao gồm điện cực dương, điện cực âm và chất điện phân. Theo quy ước, điện cực dương là catot khi phóng điện và điện cực âm là anot khi phóng điện. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “catot” chỉ điện cực dương trong chu kỳ phóng điện và thuật ngữ “anot” chỉ điện cực âm trong chu kỳ phóng điện.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất hợp chất có công thức $[\text{Ni}^{\text{II}}_{8(1-x)} \text{Ni}^{\text{III}}_{8x} \text{O}_{16} \text{H}_{2(9-4x)}]^{2+} [\text{A}^{2-} n\text{H}_2\text{O}]$, trong đó x nằm trong khoảng từ 0 đến 1 và A^{2-} là anion có điện tích -2; trong đó hợp chất này có cấu trúc kiểu hydroxit lớp kép (DLH).

Theo một số phương án, A^{2-} là CO_3^{2-} .

Các phân tử nước kết hợp trong vật liệu hydroxit lớp kép không đóng bất kỳ vai trò nào trong quá trình oxy hóa khử. Các phân tử nước có thể chiếm các vị trí bên trong các lớp giữa mà được để lại bởi hai ion CO_3^{2-} . Trong trường hợp vật liệu DLH $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Ni}^{\text{III}}$, tức là $[\text{Ni}^{\text{II}}_{8(1-x)} \text{Ni}^{\text{III}}_{8x} \text{O}_{16} \text{H}_{2(9-4x)}]^{2+} [\text{CO}_3^{2-} n\text{H}_2\text{O}]^{2-}$, thông số mạng của ô đơn vị là $(4 \times a)$, nếu a là khoảng cách giữa các cation trong cấu trúc đa giác là lục giác. Do đó, có 16 vị trí có thể có trong ô đơn vị và các phân tử nước có thể điền vào nhiều nhất bằng 10 vị trí trong số các vị trí này bởi vì mỗi ion CO_3^{2-} chiếm ba vị trí (một trong cấu hình naba và một vị trí khác trong cấu hình delta); số lượng này có thể nhỏ hơn 10 ($n \leq 10$) và do đó được phân bố ngẫu nhiên. Trong trường hợp vật liệu DLH $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$, $\text{Fe}^{\text{II}}_{6(1-y)} \text{Fe}^{\text{III}}_{6y} \text{O}_{12} \text{H}_{2(7-3y)}]^{2+} [\text{CO}_3^{2-} m\text{H}_2\text{O}]^{2-}$, ô đơn vị là $(2\sqrt{3} \times a)$ tương ứng với 12 vị trí và các

phân tử nước có thể điền vào nhiều nhất 6 vị trí trong số các vị trí này ($m \leq 6$). Tuy nhiên, tất cả các phân tử nước có mặt trong vật liệu này không đóng bất kỳ vai trò nào trong quá trình loại proton-proton hóa (được mô tả dưới đây) và do đó, số lượng các phân tử nước có mặt không liên quan đến chức năng của vật liệu khi chúng được sử dụng làm điện cực. Do đó, từ bây giờ, chúng sẽ không còn được đề cập đến trong tất cả các công thức, mà một mặt có thể được viết là $\text{Ni}^{\text{II}}_{8(1-x)} \text{Ni}^{\text{III}}_{8x} \text{O}_{16} \text{H}_{2(9-4x)} \text{CO}_3$, và mặt khác là $\text{Fe}^{\text{II}}_{6(1-y)} \text{Fe}^{\text{III}}_{6y} \text{O}_{12} \text{H}_{2(7-3y)} \text{CO}_3$.

Theo một số phương án, hợp chất này có dạng tinh thể lục giác phẳng (cấu trúc tấm mỏng) có kích thước nằm trong khoảng từ 50 nm đến 1500 nm. Thường theo một số phương án, tinh thể có kích thước tinh thể là khoảng 100 nm.

Theo một số phương án, hợp chất này dùng để sử dụng trong điện cực của thiết bị dự trữ năng lượng.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất vật liệu cho điện cực của thiết bị dự trữ năng lượng, vật liệu này chứa hợp chất như được định nghĩa theo phương án bất kỳ ở trên.

Theo một số phương án, vật liệu này là vật liệu compozit còn chứa chất gắn kết.

Theo một số phương án, vật liệu này còn chứa graphit.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất điện cực cho thiết bị dự trữ năng lượng, bao gồm vật liệu như được định nghĩa theo phương án bất kỳ ở trên.

Theo một số phương án, điện cực là catot khi phóng điện của thiết bị dự trữ năng lượng.

Theo một số phương án, điện cực là anot khi phóng điện của thiết bị dự trữ năng lượng.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất thiết bị dự trữ năng lượng bao gồm điện cực như được định nghĩa theo phương án bất kỳ ở trên.

Theo một số phương án, thiết bị dự trữ năng lượng còn bao gồm điện cực thứ hai mà chứa hợp chất có công thức $\text{Fe}^{\text{II}}_{6(1-y)} \text{Fe}^{\text{III}}_{6y} \text{O}_{12} \text{H}_{2(7-3y)} \text{CO}_3$, trong đó y nằm trong khoảng từ 0 đến 1. Theo một số phương án, x bằng 1 và y bằng 0. Theo các phương án khác, x bằng 0 và y bằng 1.

Theo một số phương án, thiết bị dự trữ năng lượng còn bao gồm chất điện phân là đệm $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$. Theo một số phương án, chất điện phân có độ pH nằm trong khoảng từ khoảng 8 đến khoảng 12. Theo một số phương án, chất điện phân có độ pH là khoảng 10.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp điều chế hợp chất có công thức $\text{Ni}^{\text{II}}_{8(1-x)}\text{Ni}^{\text{III}}_{8x}\text{O}_{16}\text{H}_{2(9-4x)}\text{CO}_3$, như được định nghĩa theo phương án bất kỳ ở trên, phương pháp này bao gồm các bước:

□ đồng kết tủa muối Ni^{II} và muối Ni^{III} trong môi trường không có oxy, trong đó tỷ lệ $x = \{[\text{Ni}^{3+}] / ([\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}^{3+}])\}$ bằng 1/4 để tạo ra hợp chất có công thức $\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Ni}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$; và

□ loại proton của hợp chất có công thức $\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Ni}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$, bằng cách bổ sung nhanh hydro peroxit trong môi trường không có oxy, để thu được hợp chất $\text{Ni}^{\text{III}}_8\text{O}_{16}\text{H}_{10}\text{CO}_3$.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp tạo ra thiết bị dự trữ năng lượng như được định nghĩa theo phương án bất kỳ ở trên, phương pháp này bao gồm các bước:

□ điều chế hợp chất có công thức $\text{Ni}^{\text{II}}_{8(1-x)}\text{Ni}^{\text{III}}_{8x}\text{O}_{16}\text{H}_{2(9-4x)}\text{CO}_3$, như được định nghĩa theo phương án bất kỳ ở trên, bằng phương pháp được định nghĩa ở trên;

□ kết hợp hợp chất thu được ở bước (a) với graphite và nhựa gắn kết thứ nhất để tạo ra vật liệu compozit thứ nhất;

□ tạo ra điện cực thứ nhất từ vật liệu compozit thứ nhất, ví dụ, tấm phẳng.

□ tạo ra điện cực thứ hai bao gồm vật liệu compozit thứ hai, trong đó vật liệu compozit thứ hai này chứa graphite, nhựa gắn kết thứ hai và hợp chất có công thức $\text{Fe}^{\text{II}}_{6(1-y)}\text{Fe}^{\text{III}}_{6y}\text{O}_{12}\text{H}_{2(7-3y)}\text{CO}_3$, trong đó y nằm trong khoảng từ 0 đến 1;

□ tạo ra chất điện phân là đệm $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ có độ pH nằm trong khoảng từ khoảng 8 đến khoảng 12; và

□ lắp ráp điện cực thứ nhất, điện cực thứ hai và chất điện phân để tạo ra thiết bị dự trữ năng lượng.

Theo một số phương án, x trong $\text{Ni}^{\text{II}}_{8(1-x)} \text{Ni}^{\text{III}}_{8x} \text{O}_{16} \text{H}_{2(9-4x)} \text{CO}_3$ bằng 1, trong khi y trong $\text{Fe}^{\text{II}}_{6(1-y)} \text{Fe}^{\text{III}}_{6y} \text{O}_{12} \text{H}_{2(7-3y)} \text{CO}_3$ bằng 0.

Theo một số phương án, x trong $\text{Ni}^{\text{II}}_{8(1-x)} \text{Ni}^{\text{III}}_{8x} \text{O}_{16} \text{H}_{2(9-4x)} \text{CO}_3$ bằng 0, trong khi y trong $\text{Fe}^{\text{II}}_{6(1-y)} \text{Fe}^{\text{III}}_{6y} \text{O}_{12} \text{H}_{2(7-3y)} \text{CO}_3$ bằng 1.

Theo một số phương án, chất gắn kết thứ nhất là nhựa.

Theo một số phương án, chất gắn kết thứ hai là nhựa.

Theo một số phương án, đệm có độ pH là khoảng 10.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện biểu đồ về sự cân bằng khối lượng của $\text{Fe}^{\text{II}}_{6(1-x)} \text{Fe}^{\text{III}}_{6x} \text{O}_{12} \text{H}_{2(7-3x)} \text{CO}_3$ và chu trình điện lượng tương ứng của vật liệu này ở đó x (tỷ lệ mol của sắt (III)) có thể thay đổi trong khoảng từ 0 đến 1. “Gỉ xanh” như được quan sát trong quá trình ăn mòn của thép là DHL với $x = 1/3$.

Fig.2 là các cấu trúc tinh thể tiêu biểu của LiFePO_4 và FePO_4 .

Mô tả chi tiết sáng chế

Pin ion lithi nạp lại được hiện có được sử dụng rộng rãi trong nhiều thiết bị và ứng dụng, nhưng pin này gặp phải nhiều điểm hạn chế. Ví dụ, pin này rất không “thân thiện với môi trường” và có thể đòi hỏi các yêu cầu phòng ngừa cụ thể trong quá trình tái chế. Loại pin này cũng yêu cầu thời gian nạp tương đối dài. Hơn thế nữa, giá thành của pin này cao do lithi, bởi vì sự khan hiếm của khoáng thể lithi mà từ đó thu được lithi.

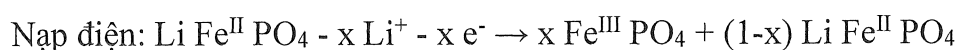
Thế hệ đầu tiên của pin ion lithi được thương mại hóa năm 1991 bởi hãng Sony dựa trên sự trao đổi thuận nghịch của ion lithi giữa catot (ví dụ, oxit kim loại chuyển tiếp lithi, chẳng hạn như lithi coban dioxit hoặc lithi mangan oxit) và anot graphit. Việc sử dụng chất điện phân không proton (tức là chất điện phân không có nguyên tử hydro có tính axit), chẳng hạn như muối LiPF_6 hòa tan trong hỗn hợp của etylen cacbonat và propylen hoặc tetrahydrofuran, là cần thiết để tránh sự thoái biến của điện cực phản ứng mạnh. Lợi ích chính của pin này là tốc độ nạp-phóng điện tương đối của chúng trên biên độ được giới hạn; do đó, về bản chất chúng không những được sử dụng cho các thiết bị điện tử mà còn sử dụng cho ô tô nạp điện hybrid. Tuy nhiên, pin này không thể chịu được sự phóng điện mạnh, vì điều này khiến cho pin nhanh chóng bị hư hỏng.

Thế hệ thứ hai của pin ion lithi, được biết đến là pin lithi sắt phosphat, sử dụng catot LiFePO_4 và anot graphit. Chúng được sử dụng rộng rãi trong robot do ưu điểm của chúng là có mật độ năng lượng cao hơn pin LiCoO_2 một chút, nhưng mật độ này lại nhỏ hơn 3 lần pin chì truyền thống khi so sánh mật độ của chì với mật độ của sắt. Chúng chịu được nhiều chu kỳ nạp điện hơn các pin ion lithi khác và do đó có tuổi thọ pin dài; cũng không cần thiết ưu tiên nạp điện từng phần (tức là, ưu tiên nạp điện cho pin nhỏ hơn 100%, hoặc để tránh pin phóng điện hoàn toàn). Chúng hỗ trợ cường độ dòng điện cao (ampe) mà cho phép chúng sinh ra năng lượng lớn và được nạp lại nhanh chóng. Chúng ít gây rủi ro về hỏa hoạn hơn các pin ion lithi khác và có thể được sử dụng ở nhiệt độ lên đến 70°C . Hơn nữa, sự ổn định điện áp sinh ra là rất cao trong gần như toàn bộ chu kỳ phóng điện. Cuối cùng, pin lithi sắt phosphat ít gây ô nhiễm hơn bởi vì chúng có tuổi thọ lâu hơn rất nhiều và bởi vì tiếp xúc với chì có thể gây ra nhiễm độc chì (cũng được biết đến là chứng nhiễm độc chì) và chúng có thể được dự trữ trong thời gian dài hơn do độ giảm về mật độ năng lượng chậm hơn. Hạn chế chính của pin lithi sắt phosphat là tốc độ phóng điện giảm mạnh ở khoảng 80% độ phóng điện. Hơn thế nữa, giá thành của pin này cao do lithi, bởi vì sự khan hiếm của khoáng thể lithi mà từ đó thu được lithi. Lithi cũng nguy hiểm cho sức khỏe ngay cả chỉ với một lượng nhỏ.

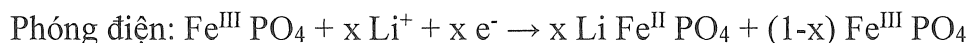
Cấu trúc tinh thể của hợp chất khoáng có hoạt tính LiFePO_4 là giống với cấu trúc tinh thể của olivin, mà được tạo thành từ các khối tám mặt và khối bốn mặt vướng vào nhau (xem Fig.2). Cấu trúc này để lộ ra các kênh mà ion Li^+ có thể di chuyển qua đó, mặc dù kích thước đáng kể của chúng. Sự biến dạng khi vật liệu trải qua trạng thái căng dẫn đến các kênh không còn duy trì độ thẳng tuyệt đối; do đó, vật liệu này trở nên ngày càng khó dẫn ion Li^+ khi phóng điện, mà cũng làm giới hạn tốc độ của chu kỳ nạp-phóng điện.

Hợp chất có hoạt tính của pin lithi sắt phosphat có thể viết dưới dạng $\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x\text{Li}_{(1-x)}\text{PO}_4$. Ở trạng thái sắt (III) của nó khi nạp điện hoàn toàn với $x = 1$, hợp chất này là $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$; trong khi ở trạng thái sắt (II) với $x = 0$ khi phóng điện hoàn toàn, hợp chất này là $\text{LiFe}^{\text{II}}\text{PO}_4$.

Việc tách lithi từ $\text{LiFe}^{\text{II}}\text{PO}_4$ để nạp điện cho catot có thể viết theo phương trình sau:



Do đó, việc chèn lithi vào $\text{Fe}^{\text{III}} \text{PO}_4$ để phóng điện cho catot được viết theo phương trình:



Các ví dụ về muối oxyhydroxy sắt (II)-sắt (III) có liên quan đến họ hydroxit lớp kép được mô tả trong Patent Mỹ số 9,051,190. Các hợp chất hydroxit lớp kép này (“DLH”) được tạo thành từ các lớp bao gồm các cation có hóa trị hai và hóa trị ba nằm ở trung tâm của khối tám mặt, các đỉnh của chúng được chiếm giữ bởi các ion hydroxyl (OH^-). Giữa các lớp này (giống với các lớp được quan sát trong $\text{Fe}^{\text{II}} (\text{OH})_2$), các lớp giữa bao gồm anion và phân tử nước được xen vào giữa; điều này làm cho hỗn hợp của các cation có hóa trị hai và hóa trị ba cân bằng điện tích. Trong số tất cả các DLH có thể có, trường hợp cụ thể ở đó các cation có hóa trị hai và hóa trị ba thuộc cùng nguyên tố tạo ra đặc tính mới cần quan tâm nhất về mặt kỹ thuật. Trong trường hợp của sắt, thu được họ hợp chất sắt (II)-sắt (III), được gọi là “gỉ xanh” bởi vì chúng xuất hiện trong quá trình ăn mòn của thép. Các “gỉ xanh” này có thể trải qua quá trình oxy hóa nhanh khi tiếp xúc với hydro peroxit, H_2O_2 ; quá trình oxy hóa này bắt đầu tại chỗ bởi sự loại proton của ion OH^- để thu được hợp chất sắt (III) hoàn toàn, ở đó cấu trúc tinh thể ban đầu được bảo toàn trọn vẹn. Trong số tất cả anion có thể được xen vào giữa, ion cacbonat CO_3^{2-} được chọn khi xét đến độ bền của chúng. Công thức là $\text{Fe}^{\text{III}}_6 \text{O}_{12} \text{H}_8 \text{CO}_3$. Hợp chất có hoạt tính này được tạo ra bằng cách đồng kết tủa hai muối, trong đó một muối là sắt (II) và muối còn lại là sắt (III), theo phương pháp “truyền thống” để tổng hợp “gỉ xanh cacbonat” bất kỳ ở đó tỷ lệ mol của sắt (III) $x = \{[\text{Fe}^{3+}] / ([\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}])\}$ bằng 1/3, tương ứng với công thức $\text{Fe}^{\text{II}}_4 \text{Fe}^{\text{III}}_2 (\text{OH})_{12} \text{CO}_3$. Bước đồng kết tủa được thực hiện trong buồng có gắng tay trong môi trường nitơ và hydro peroxit được rót vào một lần dư ra để thu được dạng sắt (III) $\text{Fe}^{\text{III}}_6 \text{O}_{12} \text{H}_8 \text{CO}_3$. Chu trình điện lượng phát hiện hiện tượng proton hóa-loại proton của hợp chất dẫn đến công thức chung $\text{Fe}^{\text{II}}_{6(1-x)} \text{Fe}^{\text{III}}_{6x} \text{O}_{12} \text{H}_{2(7-3x)} \text{CO}_3$ ở đó x nằm trong khoảng từ 0 đến 1. Ở trạng thái sắt (III) được nạp hoàn toàn với $x = 1$, công thức của hợp chất này là $\text{Fe}^{\text{III}}_6 \text{O}_{12} \text{H}_8 \text{CO}_3$, trong khi ở trạng thái sắt (II) được nạp hoàn toàn với $x = 0$, công thức của hợp chất này là $\text{Fe}^{\text{II}}_6 \text{O}_{12} \text{H}_{14} \text{CO}_3$. Sự tương đồng có thể được tìm thấy trong trường hợp của catot Li Fe PO_4 , có proton H^+ chiếm chỗ của ion lithi Li^+ .

Quá trình loại proton của ion OH^- trong $\text{Fe}^{\text{II}}_6 \text{O}_{12} \text{H}_{14} \text{CO}_3$ để nạp điện cho điện cực có thể viết theo phương trình sau:

Nạp điện: $\text{Fe}^{\text{II}}_6 \text{O}_{12} \text{H}_{14} \text{CO}_3 - 6x \text{H}^+ - 6x \text{e}^- \rightarrow x \text{Fe}^{\text{III}}_6 \text{O}_{12} \text{H}_8 \text{CO}_3 + (1-x) \text{Fe}^{\text{II}}_6 \text{O}_{12} \text{H}_{14} \text{CO}_3$

Quá trình proton hóa của ion O^{2-} hoặc OH^- trong $\text{Fe}^{\text{III}}_6 \text{O}_{12} \text{H}_8 \text{CO}_3$ để phóng điện cho điện cực có thể viết theo phương trình sau:

Phóng điện: $\text{Fe}^{\text{III}}_6 \text{O}_{12} \text{H}_8 \text{CO}_3 + 6x \text{H}^+ + 6x \text{e}^- \rightarrow x \text{Fe}^{\text{II}}_6 \text{O}_{12} \text{H}_{14} \text{CO}_3 + (1-x) \text{Fe}^{\text{III}}_6 \text{O}_{12} \text{H}_8 \text{CO}_3$

Từ đó, thu được hợp chất có hoạt tính của điện cực của pin. Tuy nhiên, trái ngược với trường hợp pin lithi sắt phosphat, không thể sử dụng graphite (làm hợp chất chèn) cho điện cực thứ hai.

Do đó, mong muốn và mục đích của sáng chế là đề xuất điện cực thứ hai có thể được sử dụng với điện cực chứa hợp chất $\text{Fe}^{\text{II}}_{6(1-x)} \text{Fe}^{\text{III}}_{6x} \text{O}_{12} \text{H}_{2(7-3x)} \text{CO}_3$ nêu trên.

Sáng chế mô tả vật liệu mới có cấu trúc kiểu hydroxit lớp kép, có thể được sử dụng làm điện cực thứ hai trong thiết bị dự trữ năng lượng mà sử dụng hợp chất kiểu hydroxit lớp kép có công thức $\text{Fe}^{\text{II}}_{6(1-x)} \text{Fe}^{\text{III}}_{6x} \text{O}_{12} \text{H}_{2(7-3x)} \text{CO}_3$ trong điện cực thứ nhất của nó.

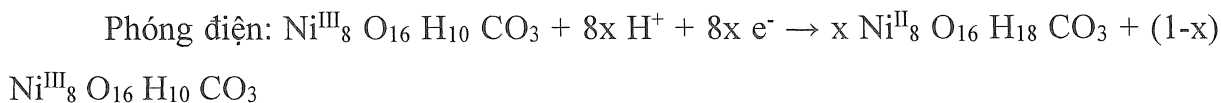
Vật liệu có công thức chung là $[\text{Ni}^{\text{II}}_{8(1-x)} \text{Ni}^{\text{III}}_{8x} \text{O}_{16} \text{H}_{2(9-4x)}]^{2+} \text{A}^{2-}$, trong đó x nằm trong khoảng từ 0 đến 1 và A^{2-} là anion có điện tích bằng -2. Cụ thể là, A^{2-} có thể là CO_3^{2-} .

Cụ thể là, vật liệu này có thể có công thức là $[\text{Ni}^{\text{II}}_{8(1-x)} \text{Ni}^{\text{III}}_{8x} \text{O}_{16} \text{H}_{2(9-4x)}]^{2+} \text{CO}_3^{2-}$ (cũng được viết là $\text{Ni}^{\text{II}}_{8(1-x)} \text{Ni}^{\text{III}}_{8x} \text{O}_{16} \text{H}_{2(9-4x)} \text{CO}_3$). Ở trạng thái được oxy hóa hoàn toàn của nó với $x = 1$ (tức là trạng thái nạp điện hoàn toàn của nó khi nó là vật liệu có hoạt tính của catot trong thiết bị dự trữ năng lượng), vật liệu này có công thức là $\text{Ni}^{\text{III}}_8 \text{O}_{16} \text{H}_{10} \text{CO}_3$. Ở trạng thái được khử hoàn toàn của nó với $x = 0$ (tức là trạng thái phóng điện hoàn toàn của nó khi nó là vật liệu có hoạt tính của catot trong thiết bị dự trữ năng lượng), vật liệu này có công thức là $\text{Ni}^{\text{II}}_8 \text{O}_{16} \text{H}_{18} \text{CO}_3$.

Quá trình loại proton của ion OH^- trong $\text{Ni}^{\text{II}}_8 \text{O}_{16} \text{H}_{18} \text{CO}_3$ để nạp điện cho điện cực được viết theo phương trình sau:

Nạp điện: $\text{Ni}^{\text{II}}_8 \text{O}_{16} \text{H}_{18} \text{CO}_3 - 8x \text{H}^+ - 8x \text{e}^- \rightarrow x \text{Ni}^{\text{III}}_8 \text{O}_{16} \text{H}_{10} \text{CO}_3 + (1-x) \text{Ni}^{\text{II}}_8 \text{O}_{16} \text{H}_{18} \text{CO}_3$

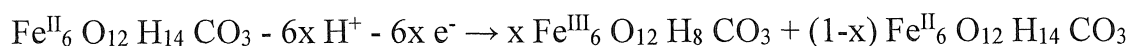
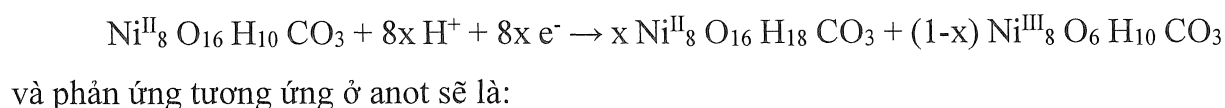
Quá trình proton hóa của ion O^{2-} hoặc OH^- trong $Ni^{III}_8 O_{16} H_{10} CO_3$ để phóng điện cho điện cực được viết theo phương trình sau:



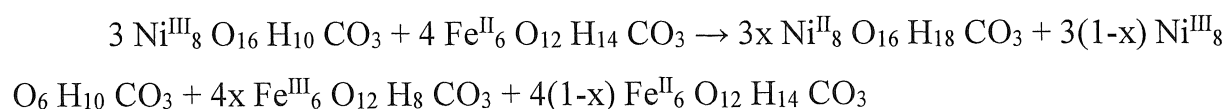
Trong thiết bị dự trữ năng lượng bao gồm cả điện cực chứa DLH $Ni^{II}-Ni^{III}$ và điện cực chứa DLH $Fe^{II}-Fe^{III}$ như được mô tả ở trên, tỷ lệ mol có hóa trị ba là $x = \{[M^{III}] / ([M^{II}] + [M^{III}])\}$ (ở đó M^{II} và M^{III} là kim loại ở trạng thái hóa trị hai và hóa trị ba tương ứng) và khi một điện cực có $x = 1$, thì điện cực còn lại có $x = 0$ (và ngược lại).

Việc điện cực nào sẽ trở thành catot và điện cực nào sẽ trở thành anot trong thiết bị dự trữ năng lượng này có thể được xác định bằng cách thử nghiệm (và có thể phụ thuộc vào mức Fermi và vùng Brillouin đối với DLH $Ni^{II}-Ni^{III}$ và đối với DLH $Fe^{II}-Fe^{III}$).

Nếu catot là điện cực chứa DLH $Ni^{II}-Ni^{III}$, thì quá trình phóng điện của catot có thể viết theo phương trình sau:

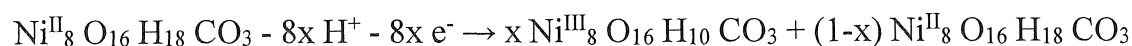
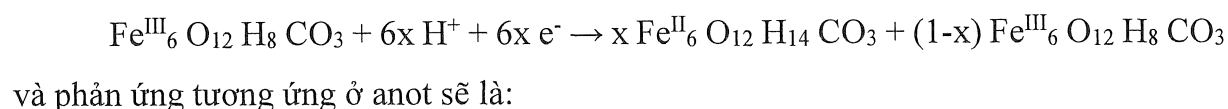


Cân bằng điện tích tạo ra:

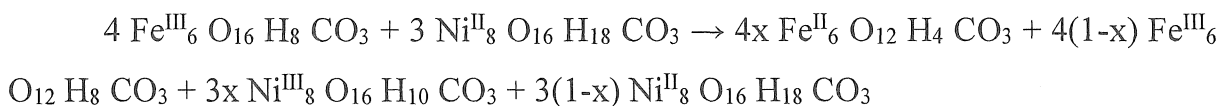


Do đó, trong trường hợp trên, catot là $Ni^{III}_8 O_{16} H_{10} CO_3$ và anot là $Fe^{II}_6 O_{12} H_{14} CO_3$.

Mặt khác, nếu catot là điện cực chứa DLH $Fe^{II}-Fe^{III}$, thì quá trình phóng điện của catot có thể viết theo phương trình sau:



Cân bằng điện tích tạo ra:



Do đó, trong trường hợp này, catot là $\text{Fe}^{\text{III}}_6 \text{O}_{16} \text{H}_8 \text{CO}_3$ và anot là $\text{Ni}^{\text{II}}_8 \text{O}_{16} \text{H}_{18} \text{CO}_3$.

Theo một số phương án, chất điện phân trong thiết bị dự trữ năng lượng có thể là đệm $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ có độ pH bazơ, ví dụ, độ pH nằm trong khoảng từ 8 đến 12 hoặc từ 9 đến 11. Theo một số phương án, đệm có thể có độ pH là khoảng 10. Ưu điểm có thể thấy được của việc sử dụng chất điện phân này là các nghiên cứu trước đó về biểu đồ E_h -pH, được tiến hành để tìm hiểu quá trình ăn mòn của sắt và thép, đã cho thấy rằng hợp chất “gi xanh” trải qua quá trình proton hóa-loại proton là rất bền ở độ pH bazơ này, trong khi hợp chất này tan ở độ pH bằng 4. Việc điều chế sản phẩm có hoạt tính $[\text{Ni}^{\text{II}}_{8(1-x)} \text{Ni}^{\text{III}}_{8x} \text{O}_{16} \text{H}_{2(9-4x)}]^{2+} \text{CO}_3^{2-}$ bằng phản ứng đồng kết tủa được mô tả ở trên tạo ra sản phẩm có kích thước tinh thể cỡ một phần mười micromet (ví dụ, nằm trong khoảng từ 50 đến 150 nm, từ 75 đến 125 nm, hoặc khoảng 100 nm). Do đó, các tinh thể này phải được liên kết về mặt điện học với nhau bằng nhựa dẫn điện, tạo ra vật liệu composít. Nhựa chứa graphit (bao gồm chất gắn kết và graphit) thường được sử dụng cho tất cả các loại pin trên thị trường, bao gồm pin Li Fe PO_4 và có thể được sử dụng cho các điện cực theo sáng chế.

Vật liệu $\text{Ni}^{\text{II}}_{8(1-x)} \text{Ni}^{\text{III}}_{8x} \text{O}_{16} \text{H}_{2(9-4x)} \text{CO}_3$ được mô tả ở trên có thể thu được bằng cách tổng hợp hydroxit lớp kép thích hợp và sau đó ngay lập tức oxy hóa nó bằng cách loại proton tại chỗ bằng hydro peroxit. Anion cacbonat CO_3^{2-} một lần nữa được chọn để xen vào giữa và tỷ lệ $x = \{[\text{Ni}^{3+}] / ([\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}^{3+}])\}$ bằng 1/4. Chất khoáng có tên là takovit và có công thức $\text{Ni}^{\text{II}}_6 \text{Al}^{\text{III}}_2 (\text{OH})_{16} \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tồn tại trong tự nhiên và được tìm thấy trong trầm tích niken, ví dụ, ở New Caledonia. Đã thấy rằng hợp chất này có thể được tổng hợp trong phòng thí nghiệm bằng cách đồng kết tủa các muối Ni^{II} và Al^{III} . Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng việc đồng kết tủa tương tự các muối Ni^{II} và Ni^{III} trong môi trường không có oxy, ví dụ, môi trường nitơ, tạo ra hợp chất hydroxit lớp kép $\text{Ni}^{\text{II}}_6 \text{Ni}^{\text{III}}_2 (\text{OH})_{16} \text{CO}_3$. Việc oxy hóa ngay lập tức hợp chất tổng hợp này bằng cách sử dụng đủ hydro peroxit, một lần nữa trong môi trường không có oxy (ví dụ, môi trường nitơ), tạo ra hợp chất mới được oxy hóa hoàn toàn, $\text{Ni}^{\text{III}}_8 \text{O}_{16} \text{H}_{10} \text{CO}_3$. Sau đó, hợp chất này có thể tiếp xúc với không khí mà không bị biến chất. Hợp chất này có thể được sử dụng làm điện cực thứ hai của pin Proton Fe-Ni, tức là pin có điện cực thứ nhất

chứa hợp chất $\text{Fe}^{\text{II}}_{6(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_{6x}\text{O}_{12}\text{H}_{2(7-3x)}\text{CO}_3$ (x nằm trong khoảng từ 0 đến 1) như được mô tả ở trên. Trạng thái hóa trị hai có thể tự động đạt được khi nạp cho điện cực (xem đường cong điện lượng trên Fig.1).

Hợp chất $\text{Ni}^{\text{III}}_8\text{O}_{16}\text{H}_{10}\text{CO}_3$ có thể được kết hợp trong nhựa dẫn điện gốc graphit thứ nhất (chẳng hạn như loại có sẵn từ Merken, trước đây được biết là Carbone-Lorraine) và hợp chất $\text{Fe}^{\text{II}}_{6(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_{6x}\text{O}_{12}\text{H}_{2(7-3x)}\text{CO}_3$ có thể được kết hợp trong nhựa dẫn điện gốc graphit thứ hai. Điều này tạo ra hợp chất có độ bền cơ học để cấu thành hai điện cực (hình dạng, dung tích, độ sâu và bề mặt của nó thích hợp để sử dụng trong thiết bị dự trữ năng lượng cho các ứng dụng chẳng hạn như thiết bị điện tử, xe điện, v.v.). Các điện cực này sau đó có thể được sử dụng trong thiết bị dự trữ năng lượng, bằng cách sử dụng chất điện phân là đệm $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ có độ pH bazơ, ví dụ, độ pH nằm trong khoảng từ 8 đến 12 hoặc từ 9 đến 11. Theo một số phương án, đệm có thể có độ pH là khoảng 10.

Một số cặp điện cực này có thể được đặt liên tiếp (như trong các pin khác) để tăng năng lượng của thiết bị dự trữ năng lượng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hợp chất có công thức:



trong đó x nằm trong khoảng từ 0 đến 1, và A^{2-} là anion có điện tích -2,

trong đó hợp chất này có cấu trúc kiểu hydroxit lớp kép.

2. Hợp chất theo điểm 1, trong đó A^{2-} là CO_3^{2-} .

3. Hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hợp chất này ở dạng tinh thể có kích thước tinh thể nằm trong khoảng từ 50 nm đến 1500 nm, tùy ý trong đó tinh thể có kích thước tinh thể là khoảng 100 nm.

4. Vật liệu cho điện cực của thiết bị dự trữ năng lượng, trong đó vật liệu này chứa hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3.

5. Vật liệu theo điểm 4, trong đó vật liệu này là vật liệu composit còn chứa chất gắn kết, tùy ý trong đó vật liệu này còn chứa graphit.

6. Điện cực của thiết bị dự trữ năng lượng, trong đó điện cực này bao gồm vật liệu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 4 đến 5.

7. Thiết bị dự trữ năng lượng bao gồm điện cực theo điểm 6.

8. Thiết bị dự trữ năng lượng theo điểm 7, trong đó, hoặc:

điện cực là catot khi phóng điện của thiết bị dự trữ năng lượng; hoặc

điện cực là anot khi phóng điện của thiết bị dự trữ năng lượng.

9. Thiết bị dự trữ năng lượng theo điểm 7 hoặc 8, trong đó thiết bị này còn bao gồm điện cực thứ hai chứa hợp chất có công thức $\text{Fe}^{\text{II}}_{6(1-y)} \text{Fe}^{\text{III}}_{6y} \text{O}_{12} \text{H}_{2(7-3y)} \text{CO}_3$, trong đó y nằm trong khoảng từ 0 đến 1.

10. Thiết bị dự trữ năng lượng theo điểm 9, trong đó, hoặc

x bằng 1 và y bằng 0; hoặc

x bằng 0 và y bằng 1.

11. Thiết bị dự trữ năng lượng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 10, trong đó thiết bị này còn bao gồm chất điện phân là đệm $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$, tùy ý trong đó chất điện

phân có độ pH nằm trong khoảng từ khoảng 8 đến khoảng 12, tùy ý trong đó chất điện phân có độ pH là khoảng 10.

12. Phương pháp điều chế hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

(a) đồng kết tủa muối Ni^{II} và muối Ni^{III} trong môi trường không có oxy, trong đó tỷ lệ $x = \{[\text{Ni}^{3+}] / ([\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}^{3+}])\}$ bằng 1/4 để tạo ra hợp chất có công thức $\text{Ni}^{\text{II}}_6 \text{Ni}^{\text{III}}_2 (\text{OH})_{16} \text{CO}_3$; và

(b) loại proton của hợp chất có công thức $\text{Ni}^{\text{II}}_6 \text{Ni}^{\text{III}}_2 (\text{OH})_{16} \text{CO}_3$ bằng cách bổ sung hydro peroxit trong môi trường không có oxy, để thu được hợp chất $\text{Ni}^{\text{III}}_8 \text{O}_{16} \text{H}_{10} \text{CO}_3$.

13. Phương pháp tạo ra thiết bị dự trữ năng lượng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 11, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

(a) điều chế hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, bằng phương pháp theo điểm 12;

(b) kết hợp hợp chất thu được ở bước (a) với graphit và chất gắn kết thứ nhất để tạo ra vật liệu compozit thứ nhất;

(c) tạo ra điện cực thứ nhất từ vật liệu compozit thứ nhất;

(d) tạo ra điện cực thứ hai bao gồm vật liệu compozit thứ hai, trong đó vật liệu compozit thứ hai này chứa graphit, chất gắn kết thứ hai và hợp chất có công thức $\text{Fe}^{\text{II}}_{6(1-y)} \text{Fe}^{\text{III}}_{6y} \text{O}_{12} \text{H}_{2(7-3y)} \text{CO}_3$, trong đó y nằm trong khoảng từ 0 đến 1;

(e) tạo ra chất điện phân là đệm $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ có độ pH nằm trong khoảng từ 8 đến khoảng 12, tùy ý khoảng 10; và

(f) lắp ráp điện cực thứ nhất, điện cực thứ hai và chất điện phân để tạo ra thiết bị dự trữ năng lượng.

14. Phương pháp theo điểm 13, trong đó, hoặc:

x trong $\text{Ni}^{\text{II}}_{8(1-x)} \text{Ni}^{\text{III}}_{8x} \text{O}_{16} \text{H}_{2(9-4x)} \text{CO}_3$ bằng 1, và y trong $\text{Fe}^{\text{II}}_{6(1-y)} \text{Fe}^{\text{III}}_{6y} \text{O}_{12} \text{H}_{2(7-3y)} \text{CO}_3$ bằng 0; hoặc

x trong $\text{Ni}^{\text{II}}_{8(1-x)} \text{Ni}^{\text{III}}_{8x} \text{O}_{16} \text{H}_{2(9-4x)} \text{CO}_3$ bằng 0, và y trong $\text{Fe}^{\text{II}}_{6(1-y)} \text{Fe}^{\text{III}}_{6y} \text{O}_{12} \text{H}_{2(7-3y)} \text{CO}_3$ bằng 1.

15. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 13 đến 14, trong đó chất gắn kết thứ nhất và/hoặc chất gắn kết thứ hai là nhựa.

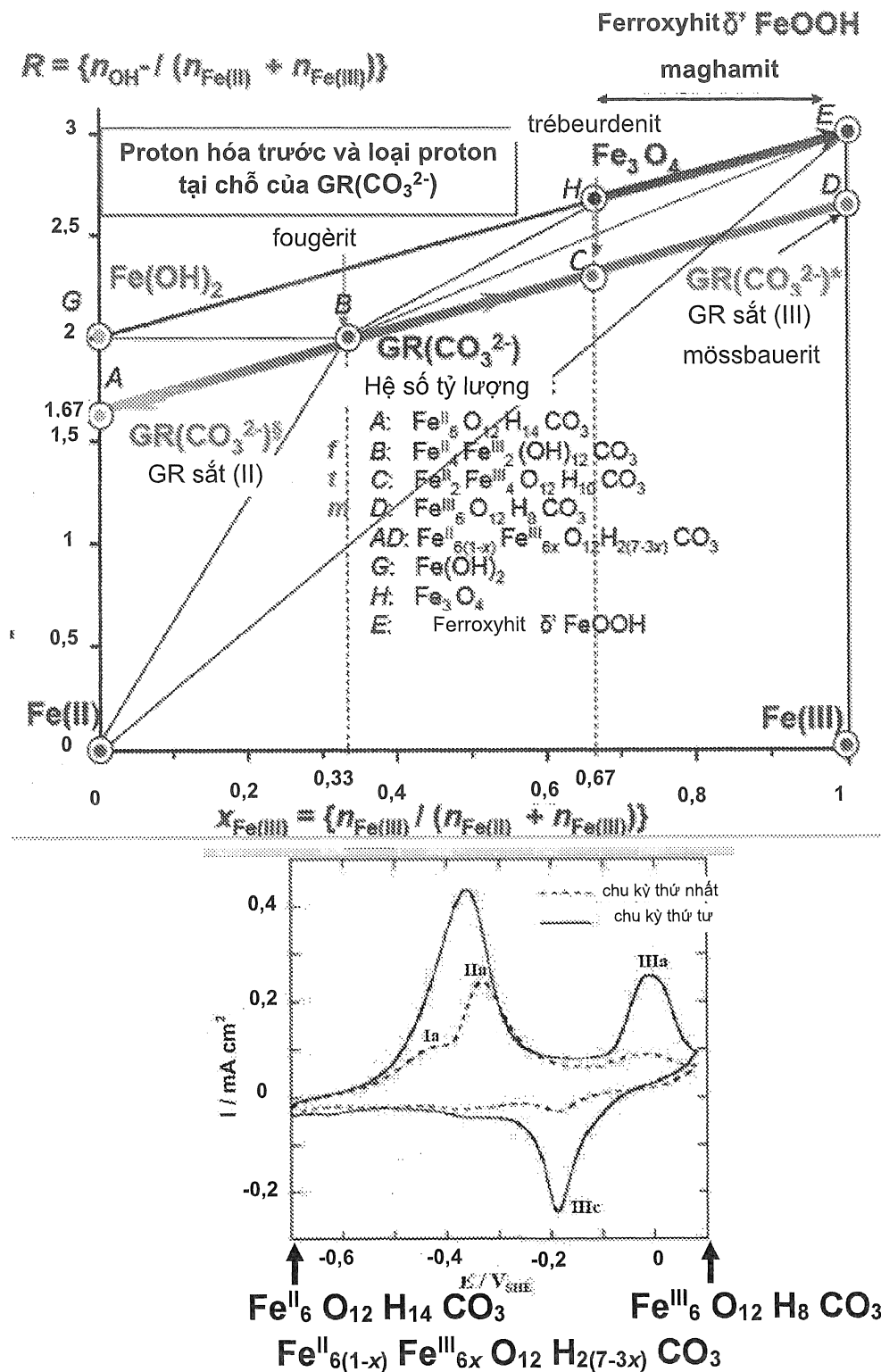
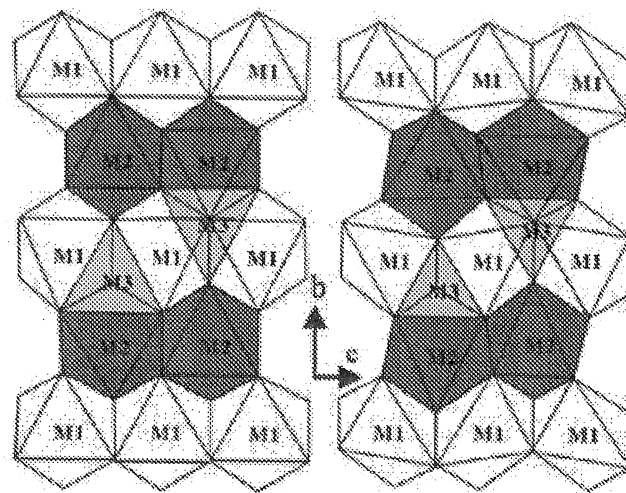
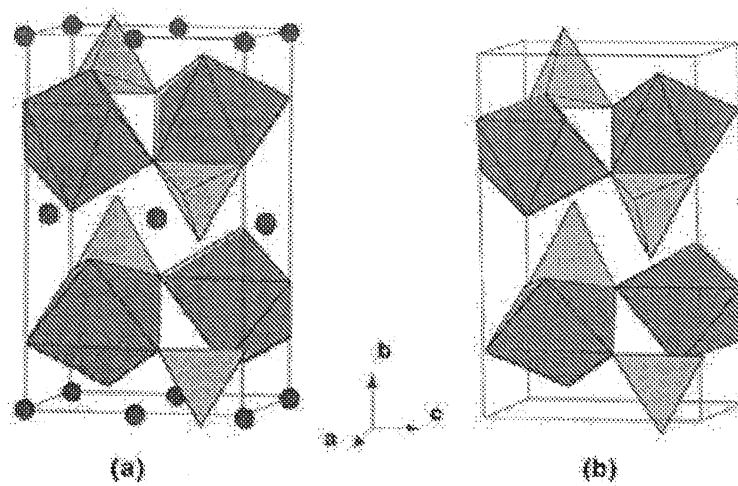


Fig.1 thể hiện biểu đồ về sự cân bằng khối lượng của $Fe^{II}_{6(1-x)} Fe^{III}_{6x} O_{12} H_{2(7-3x)} CO_3$ và chu trình điện lượng tương ứng của vật liệu này ở đó x, tỷ lệ mol của sắt (III), có thể thay đổi trong khoảng từ 0 đến 1.



Mô hình lý tưởng

Cấu trúc thực tế

Cấu trúc tinh thể của LiFePO_4 

(a)

(b)

Fig. 2. Cấu trúc tinh thể của (a) $\text{Li Fe}^{\text{II}} \text{PO}_4$, (b) $\text{Fe}^{\text{III}} \text{PO}_4$