



(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)



1-0053423

(51)^{2020.01} H01M 4/62; C01B 33/00; H01M 4/134; (13) B
H01M 4/38; C01B 32/00; H01M
10/0525

(21) 1-2021-05989

(22) 27/02/2020

(86) PCT/US2020/020148 27/02/2020

(87) WO2020/176756 03/09/2020

(30) 62/811,230 27/02/2019 US; 16/803,348 27/02/2020 US

(45) 25/11/2025 452

(43) 27/06/2022 411A

(73) ASPEN AEROGELS, INC. (US)

30 Forbes Road, Bldg. B, Northborough, Massachusetts 01532 (US)

(72) ZAFIROPOULOS, Nicholas (US); TRIFU, Roxana (US); BEGAG, Redouane (US);
RHINE, Wendell (US); GOULD, George (US); ERCHAK, Alexei (US); MILLER,
Harris (US); LEVENTIS, Nicholas (US).

(74) Công ty TNHH Ban Ca (BANCA)

(54) CHẾ PHẨM CACBON, ĐIỆN CỰC VÀ THIẾT BỊ LƯU TRỮ NĂNG LƯỢNG
BAO GỒM CHẾ PHẨM CACBON

(21) 1-2021-05989

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm cacbon bao gồm: vật liệu cacbon, vật liệu cacbon bao gồm cấu trúc lỗ, và vật liệu nền silic, chế phẩm cacbon trong đó bao gồm vật liệu nền silic với lượng lớn hơn khoảng 10% theo khối lượng và có mức sử dụng silic ít nhất khoảng 20%. Theo một số phương án, vật liệu nền silic có mặt ít nhất một phần trong một lỗ của nhiều lỗ của vật liệu cacbon và chế phẩm cacbon có độ xốp nằm trong khoảng từ khoảng từ 10% đến khoảng 90%. Ngoài ra, sáng chế cũng đề cập đến điện cực bao gồm chế phẩm cacbon, thiết bị lưu trữ năng lượng chứa chế phẩm cacbon.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm cacbon chứa vật liệu cacbon. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến chế phẩm cacbon chứa aerogel cacbon thích hợp để sử dụng trong môi trường chứa các phản ứng điện hóa, ví dụ như làm vật liệu điện cực trong pin ion liti. Sáng chế còn đề cập đến điện cực và thiết bị lưu trữ năng lượng bao gồm chế phẩm cacbon.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Aerogel là vật liệu rắn bao gồm mạng lưới có độ xốp cao của các lỗ có kích thước siêu nhỏ và kích thước trung bình. Tùy thuộc vào vật liệu tiền chất được sử dụng và quá trình xử lý, lỗ của aerogel thường có thể chiếm hơn 90% thể tích khi mật độ của aerogel khoảng 0,05g/cc. Aerogel thông thường được điều chế bằng cách loại bỏ dung môi khỏi gel (mạng rắn có chứa dung môi của nó) theo cách mà gel có thể bị co lại tối thiểu hoặc không co lại do lực mao dẫn trên bề mặt của nó. Phương pháp loại bỏ dung môi bao gồm, nhưng không giới hạn ở, làm khô siêu tới hạn (hoặc làm khô sử dụng chất lỏng siêu tới hạn, sao cho sức căng bề mặt thấp của chất lỏng siêu tới hạn trao đổi với dung môi chuyển tiếp trong gel), trao đổi dung môi với chất lỏng siêu tới hạn, trao đổi dung môi với chất lỏng sau đó chuyển sang trạng thái siêu tới hạn, làm khô dưới hoặc gần tới hạn, và làm thăng hoa dung môi đông lạnh trong quá trình đông khô, xem ví dụ, công bố đơn PCT số WO2016127084A1. Cần lưu ý rằng khi làm khô trong điều kiện môi trường xung quanh, sự co lại của gel có thể xảy ra cùng với sự bay hơi dung và xerogel có thể hình thành. Do đó, việc điều chế aerogel thông qua quá trình sol-gel hoặc các quá trình trùng hợp khác thường tiến hành theo một loạt các bước sau: hòa tan chất tan trong dung môi, tạo thành sol/dung dịch/hỗn hợp, tạo thành gel (có thể liên quan đến chất liên kết chéo bổ sung), và loại bỏ dung môi bằng kỹ thuật làm khô siêu tới hạn hoặc phương pháp bất kỳ nào khác để loại bỏ dung môi khỏi gel mà không gây ra hiện tượng xẹp lỗ.

Aerogel có thể được tạo thành từ vật liệu vô cơ và/hoặc vật liệu hữu cơ. Khi được tạo thành từ các vật liệu hữu cơ chẳng hạn như phenol, resorxinol-formandehyt (RF), phloroglucinol furfuraldehyt (PF), polyacrylonitril (PAN), polyimide (PI), polyuretan (PU), polybutadien, polydicyclopentadien và tiền chất hoặc dẫn xuất polyme của chúng,

ví dụ aerogel có thể được cacbon hóa (ví dụ, bằng cách nhiệt phân) để tạo thành aerogel cacbon, có thể có các đặc tính (ví dụ, thể tích lỗ, phân bố kích thước lỗ, hình thái, v.v.) khác nhau hoặc trùng nhau, tùy thuộc vào vật liệu tiền chất và phương pháp được sử dụng. Tuy nhiên, trong mọi trường hợp, đã có những khiếm khuyết nhất định do vật liệu và ứng dụng, ví dụ như thể tích lỗ nhỏ, phân bố kích thước lỗ rộng, độ bền cơ học thấp, v.v. Gần đây, đã có nhiều nỗ lực dành cho sự phát triển và mô tả đặc tính của aerogel cacbon như vật liệu điện cực với hiệu suất được cải thiện cho các ứng dụng trong thiết bị lưu trữ năng lượng, chẳng hạn như pin ion liti (Lithium-ion battery - LIB).

LIB đã được sử dụng rộng rãi trong nhiều ứng dụng khác nhau, từ thiết bị điện tử cầm tay đến ô tô. Chúng là một loại pin có thể nạp điện lại, trong đó các ion liti di từ cực dương sang cực âm trong quá trình phóng điện và từ cực âm đến cực dương trong quá trình nạp điện. Thông thường, cực âm được tạo thành từ oxit kim loại (ví dụ, coban, niken, mangan) liti và cực dương được tạo thành từ graphite, nơi các ion liti xen kẽ trong các lớp graphite trong quá trình nạp điện (lưu trữ năng lượng). Graphite được sử dụng rộng rãi vì độ xen kẽ của liti với graphite cao hơn so với cacbon đã biết khác.

Một nhược điểm lớn của LIB thông thường khi có nhu cầu ngày càng tăng về vật liệu cực dương và cực âm công suất cao hơn là công suất hạn chế của graphite: nói cách khác, graphite chỉ có thể chứa một lượng liti giới hạn. Được biết rằng silic có ái lực lớn hơn với liti so với graphite (cacbon) và có khả năng lưu trữ lượng liti cao hơn đáng kể so với graphite trong quá trình nạp điện, về mặt lý thuyết dẫn đến công suất ở phía cực dương của LIB cao hơn. Để so sánh, graphite có công suất lý thuyết là 372mAh/g khi kết hợp với liti, trong khi silic có công suất lý thuyết là 4200 mAh/g. Những con số này dẫn đến mong muốn bố trí càng nhiều silic càng tốt bên trong cực dương. Tuy nhiên, vấn đề đáng kể đối với silic là thể tích của nó nở ra gấp 3 đến 4 lần khi được thấm liti hoàn toàn (và thường bị vỡ hoặc nứt), điều này làm hạn chế đáng kể lượng silic có thể được khử bên trong điện cực.

Theo đó, điều cần thiết là vật liệu cacbon nano xốp cải tiến bao gồm hình thái chức năng và cấu trúc lỗ tối ưu, đồng thời giải quyết ít nhất một trong những vấn đề đã thảo luận ở trên. Tuy nhiên, theo tình trạng kỹ thuật được coi là tổng thể vào thời điểm sáng chế này được tạo ra, việc khắc phục các thiếu sót của tình trạng kỹ thuật là không hiển nhiên đối với người có trình độ trung bình trong lĩnh vực của sáng chế.

Mặc dù các khía cạnh nhất định của công nghệ thông thường đã được thảo luận để tạo điều kiện thuận lợi cho việc bộc lộ sáng chế, chủ đơn không có cách miễn trừ các khía cạnh kỹ thuật này và dự tính rằng sáng chế được yêu cầu bảo hộ có thể bao gồm một hoặc nhiều khía cạnh kỹ thuật thông thường được thảo trong bản mô tả, đặc biệt là khi kết hợp với các khía cạnh đổi mới được mô tả theo sáng chế.

Sáng chế có thể giải quyết một hoặc nhiều vấn đề và thiếu sót của tình trạng kỹ thuật được thảo luận ở trên. Tuy nhiên, người ta dự tính rằng sáng chế có thể hữu ích trong việc giải quyết các vấn đề và khiếm khuyết khác trong một số lĩnh vực kỹ thuật. Do đó, sáng chế được yêu cầu bảo hộ không nhất thiết phải được hiểu là chỉ giới hạn trong việc giải quyết bất kỳ vấn đề hoặc khiếm khuyết cụ thể nào được thảo luận trong bản mô tả.

Trong bản mô tả, khi tài liệu, hành động hoặc mục kiến thức được đề cập đến hoặc thảo luận, tài liệu tham khảo hoặc thảo luận này không phải là sự thừa nhận rằng tài liệu, hành động hoặc mục kiến thức hoặc bất kỳ sự kết hợp nào của chúng ở ngày ưu tiên, đã được công bố, được biết đến rộng rãi, thuộc về kiến thức chung thông thường, hoặc nói cách khác tạo thành tình trạng kỹ thuật theo các điều khoản luật định hiện hành: hoặc được biết là có liên quan đến nỗ lực giải quyết bất kỳ vấn đề nào mà bản mô tả có liên quan.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Nhu cầu đã có từ lâu nhưng chưa được đáp ứng về vật liệu cacbon nano xếp cải tiến hiện tại đã được đáp ứng bằng sáng chế mới, hữu ích và không hiển nhiên.

Khía cạnh chung đầu tiên liên quan đến chế phẩm cacbon, chế phẩm cacbon bao gồm vật liệu cacbon, ví dụ, vật liệu cacbon nano xếp và vật liệu nền silic. Vật liệu cacbon bao gồm cấu trúc lỗ và chế phẩm cacbon bao gồm vật liệu nền silic với lượng nhiều hơn khoảng 10% khối lượng và có mức sử dụng silic ít nhất khoảng 20%.

Theo các phương án được lấy làm ví dụ, vật liệu cacbon có một hoặc nhiều cấu trúc lỗ bao gồm hình thái sợi, mô đun Young ít nhất là khoảng 0,2 GPa, độ dẫn điện ít nhất là khoảng 10S/cm và mật độ nằm trong khoảng từ 0,15g/cc đến khoảng 1,5g/cc.

Theo phương án được lấy làm ví dụ khác, chế phẩm cacbon bao gồm vật liệu cacbon nano xếp pha silic có mức sử dụng silic ít nhất là khoảng 20%, trong đó vật liệu cacbon được pha với lượng silic với lượng lớn hơn khoảng 25% theo khối lượng của vật

liệu cacbon. Tùy chọn, vật liệu cacbon có thể có độ dẫn điện ít nhất khoảng 10S/cm. Tùy chọn, vật liệu cacbon có thể có mô đun Young ít nhất khoảng 0,2GPa.

Theo phương án được lấy làm ví dụ khác, chế phẩm cacbon bao gồm vật liệu cacbon nano xếp pha silic có các đặc tính sau: cấu trúc lỗ bao gồm hình thái sợi, mô đun Young ít nhất khoảng 0,2GPa, mật độ nằm trong khoảng từ 0,15g/cc đến khoảng 1,5 g/cc, và mức sử dụng silic ít nhất khoảng 20%. Tùy chọn, vật liệu cacbon có thể có độ dẫn điện ít nhất khoảng 10S/cm.

Theo phương án được lấy làm ví dụ khác, chế phẩm cacbon bao gồm vật liệu cacbon nano xếp pha silic có các đặc tính sau: cấu trúc lỗ bao gồm hình thái sợi, độ dẫn điện ít nhất là 10S/cm, mật độ nằm trong khoảng từ 0,15g/cc đến khoảng 1,5g/cc, và mức sử dụng silic ít nhất khoảng 20%. Tùy chọn, vật liệu cacbon có thể có mô đun Young ít nhất khoảng 0,2 GPa.

Theo phương án bất kỳ, vật liệu cacbon nano xếp có thể là aerogel cacbon, ví dụ như aerogel cacbon có nguồn gốc từ imit, ví dụ, aerogel cacbon có nguồn gốc từ polyimit. Theo phương án khác, aerogel cacbon có thể có cấu trúc nguyên khối hoặc dạng hạt, ví dụ, dạng bột. Khi aerogel cacbon tồn tại ở dạng nguyên khối, về cơ bản vật liệu cacbon có thể không có chất liên kết hoặc hoàn toàn không có chất liên kết. Theo cách khác hoặc thêm vào đó, aerogel cacbon nguyên khối có thể có độ dày nằm trong khoảng từ 10 micromet đến khoảng 500 micromet.

Theo các phương án được lấy làm ví dụ, trong đó aerogel cacbon ở dạng hạt, aerogel cacbon dạng hạt có thể có đường kính từ 1 micromet đến khoảng 50 micromet.

Theo phương án bất kỳ, cấu trúc lỗ của vật liệu cacbon nano xếp có thể được đặc trưng bởi các lỗ của vật liệu cacbon một phần, về cơ bản hoặc hoàn toàn bao quanh vật liệu nền silic, ví dụ bằng cách hình thành các cấu trúc liên kết với nhau xung quanh silic được đặc trưng bởi nhiều điểm kết nối giữa silic và thành lỗ. Ví dụ, vật liệu nền silic có thể có mặt ít nhất một phần trong cấu trúc lỗ của vật liệu cacbon.

Theo phương án bất kỳ, vật liệu cacbon nano xếp có thể được pha với silic với lượng khoảng từ 5% đến 80% theo khối lượng của vật liệu cacbon. Ví dụ, vật liệu cacbon có thể bao gồm silic với lượng khoảng từ 25% đến khoảng 65% tính theo khối lượng của vật liệu cacbon.

Theo phương án bất kỳ, vật liệu cacbon nano xếp có thể có thể tích lỗ ít nhất là 0,3cc/g.

Theo phương án bất kỳ, vật liệu cacbon nano xốp có thể có độ xốp trước quá trình thấm liti nằm trong khoảng từ 10% đến khoảng 80%.

Theo phương án bất kỳ, vật liệu cacbon, ví dụ, vật liệu cacbon nano xốp, có thể bao gồm nitơ dư với lượng ít nhất khoảng 4% theo khối lượng.

Theo phương án bất kỳ, vật liệu cacbon nano xốp pha silic có thể có công suất ít nhất là khoảng 800 mAh/g. Ví dụ, vật liệu cacbon nano xốp pha silic có thể có công suất lên đến khoảng 2000 mAh/g.

Theo phương án bất kỳ, cấu trúc lỗ của vật liệu cacbon nano xốp có thể bao gồm chiều rộng đầy đủ ở một nửa cực đại là khoảng 50nm hoặc nhỏ hơn (nghĩa là phân bố kích thước lỗ hẹp).

Theo phương án bất kỳ, cấu trúc lỗ của vật liệu cacbon nano xốp có thể bao gồm kích thước lỗ ở đỉnh cực đại từ phân bố khoảng 100nm hoặc nhỏ hơn.

Theo phương án bất kỳ, hình thái sợi của vật liệu cacbon nano xốp có thể bao gồm chiều rộng thanh chống trung bình khoảng từ 2 đến 10nm, hoặc đặc biệt hơn nữa là khoảng từ 2 đến 5nm.

Các phương án được lấy làm ví dụ đề xuất vật liệu cực dương không có bộ góp điện, không có chất liên kết, được kết nối với nhau cho pin ion liti. Vật liệu cực dương bao gồm vật liệu cacbon nano xốp có nguồn gốc từ polyimide, nguyên khối, ô trống (còn được gọi là composit CPI) có mạng lưới sợi và mảng lỗ, trong đó các hạt silic nằm trong các lỗ được bao quanh bởi mạng lưới sợi, mà chiếm khoảng từ 20% đến 80% theo khối lượng của vật liệu cực dương. Mạng lưới sợi bao gồm chiều rộng thanh chống trung bình khoảng từ 2 đến 10nm. Vật liệu cacbon có độ xốp nằm trong khoảng từ 20% đến khoảng 50%, trong đó độ xốp bao gồm các lỗ chứa hạt silic ở trạng thái không thấm liti và có thể chứa các hạt silic ở trạng thái giãn nở theo thể tích đã được thấm liti. Các aerogel cacbon có các đặc tính sau: thể tích lỗ khoảng 0,1cc/g hoặc lớn hơn, phân bố kích thước lỗ về cơ bản đồng đều với chiều rộng đầy đủ ở một nửa cực đại khoảng 50nm hoặc nhỏ hơn, và kích thước lỗ ở đỉnh cực đại từ sự phân bố khoảng 100nm hoặc nhỏ hơn. Vật liệu cực dương tạo thành có các đặc tính sau: mật độ nằm trong khoảng từ 0,50g/cc đến 1,5g/cc, độ dẫn điện khoảng 10S/cm hoặc lớn hơn, mô đun Young khoảng 0,5 GPa hoặc lớn hơn và độ dày nằm trong khoảng từ 10 micromet và khoảng 200 micromet.

Các phương án được lấy làm ví dụ đề xuất vật liệu cực dương không có bộ góp điện, không có chất liên kết cho thiết bị lưu trữ năng lượng nền lithi. Vật liệu cực dương bao gồm vật liệu cacbon nano xếp nguyên khối, ô trống có mạng lưới sợi và mảng lỗ, trong đó các hạt silic nằm trong các lỗ được bao quanh bởi mạng lưới sợi, chiếm lượng lớn hơn 0% và nhỏ hơn khoảng 95% theo khối lượng của vật liệu cực dương. Mạng lưới sợi bao gồm chiều rộng thanh chống trung bình khoảng từ 2 đến 10nm đóng vai trò như lớp phủ cacbon cho các hạt silic mà có thể bảo vệ các hạt silic không bị vỡ trong quá trình thấm lithi. Vật liệu cacbon có độ xốp khoảng 80% hoặc nhỏ hơn, trong đó độ xốp bao gồm các lỗ bao quanh các hạt silic ở trạng thái không thấm lithi và có thể chứa các hạt silic ở trạng thái giãn nở theo thể tích được thấm lithi. Các aerogel cacbon có các đặc tính sau: thể tích lỗ khoảng 0,3cc/g hoặc lớn hơn, phân bố kích thước lỗ về cơ bản đồng đều với chiều rộng đầy đủ ở một nửa cực đại là khoảng 50nm hoặc nhỏ hơn, và kích thước lỗ ở đỉnh cực đại từ sự phân bố khoảng 100nm hoặc nhỏ hơn. Vật liệu cực dương tạo thành có các đặc tính sau: mật độ từ khoảng 0.50g/cc đến 1,5g/cc, độ dẫn điện khoảng 10 S/cm hoặc lớn hơn, mô đun Young khoảng 0,5 GPa hoặc lớn hơn và độ dày nằm trong khoảng từ 10 micromet đến khoảng 4 cm.

Các phương án khác liên quan đến vật liệu composit không có chất liên kết, bao gồm khung cacbon xếp, ô trống có mảng lỗ và các loại hoạt tính điện hóa được bố trí trong mảng lỗ của khung cacbon và tiếp xúc trực tiếp với khung cacbon, kết quả là khung cacbon có độ xốp khoảng 90% hoặc nhỏ hơn. Các loại hoạt tính điện hóa chiếm trong khoảng từ 5% đến 65% theo khối lượng của vật liệu composit. Các aerogel cacbon có các đặc tính sau: thể tích lỗ khoảng 0,3 cc/g hoặc lớn hơn và phân bố kích thước lỗ về cơ bản đồng đều với chiều rộng đầy đủ ở một nửa cực đại là khoảng 50nm hoặc nhỏ hơn.

Các phương án khác liên quan đến vật liệu composit, bao gồm mạng cacbon nano xếp ô trống và loại hoạt tính điện hóa được bố trí trong các lỗ của mạng cacbon nano xếp. Mạng lưới cacbon có độ xốp khoảng 90% hoặc nhỏ hơn và sự phân bố kích thước lỗ về cơ bản đồng đều với chiều rộng đầy đủ ở một nửa cực đại là khoảng 50nm hoặc nhỏ hơn. Vật liệu composit được hình thành dưới dạng nguyên khối hoặc bột. Tùy chọn, vật liệu có độ dẫn điện khoảng 10 S/cm hoặc lớn hơn. Tùy chọn, vật liệu có mô đun Young khoảng 0,5 GPa hoặc lớn hơn, với độ dày nằm trong khoảng từ 10 micromet đến khoảng 500 micromet.

Phương án khác đề xuất composit aerogel cacbon có nguồn gốc từ imit nguyên khối, có chứa silic của vật liệu cacbon nano xốp, trong đó composit không có chất liên kết và trong đó các hạt silic được nhúng trong composit aerogel cacbon nguyên khối có nguồn gốc từ polyimit.

Tùy chọn, composit có thể được pha trước với kim loại hoặc oxit kim loại được chọn từ nhóm bao gồm thiếc, lưu huỳnh, photpho, niken, đồng, coban, mangan, liti, magiê, sắt, kẽm, bo, titan, nhôm oxit, titan oxit, niobi oxit, molypden oxit, silic dioxit và nhôm silicat.

Tùy chọn, các hạt silic có thể được pha trước bằng chất nhận loại p (p-type) được chọn từ nhóm bao gồm bo, nhôm, gali và indi. Theo cách khác, các hạt silic có thể được pha trước với chất cho loại n (n-type) được chọn từ nhóm bao gồm photpho, liti, asen, antimon và bitmut.

Tùy chọn, aerogel cacbon bao gồm hình thái sợi, bao gồm chiều rộng thanh chống trung bình khoảng từ 2 đến 10nm.

Phương án khác đề xuất điện cực bao gồm vật liệu cacbon nano xốp như được mô tả. Điện cực này có thể là cực dương và tùy chọn không có bộ góp dòng điện riêng biệt. Phương án khác đề xuất tế bào điện hóa bao gồm chế phẩm cacbon, vật liệu cacbon nano xốp và/hoặc điện cực như được mô tả. Phương án khác nữa đề xuất thiết bị lưu trữ năng lượng, chẳng hạn như pin hoặc cụ thể hơn là pin ion liti, bao gồm chế phẩm cacbon, vật liệu cacbon nano xốp và/hoặc tế bào điện hóa như được mô tả.

Khía cạnh chung khác liên quan đến các phương pháp tạo thành hoặc sản xuất chế phẩm cacbon. Theo phương án được lấy làm ví dụ, phương pháp bao gồm việc tạo ra hỗn hợp của tiền chất polyimit và vật liệu nền silic, imit hóa hỗn hợp về mặt hóa học hoặc nhiệt học, ví dụ, bằng cách thêm chất xúc tác imit hóa hoặc thông qua gia nhiệt; làm khô hỗn hợp đã được imit hóa để tạo ra composit silic polyimit xốp; và cacbon hóa, ví dụ, nhiệt phân, composit silic polyimit xốp để tạo ra chế phẩm cacbon với lượng silic lớn hơn khoảng 25% theo khối lượng và có độ xốp nằm trong khoảng từ 10% đến khoảng 90%. Theo một số phương án, phương pháp này còn bao gồm việc kết hợp hỗn hợp với môi trường, ví dụ, môi trường phân tán, mà không thể trộn lẫn với hỗn hợp, do đó tạo thành các giọt của hỗn hợp được imit hóa. Ví dụ, nhũ tương có thể được tạo thành với hỗn hợp đã được imit hóa làm pha phân tán. Theo phương án được lấy làm ví dụ, phương pháp này còn bao gồm việc làm khô giọt để tạo thành hạt. Theo phương án bất kỳ, chế

phẩm cacbon có thể bao gồm aerogel cacbon và có thể được tạo thành nguyên khối hoặc dưới dạng hạt.

Theo các phương án được lấy làm ví dụ, phương pháp bao gồm việc tạo thành hoặc sản xuất compozit cacbon-silic xếp liên tục, chẳng hạn như aerogel cacbon. Các tiền chất imit, chẳng hạn như diamin và dianhydrit, mỗi chất có thể bao gồm một nhóm thiom và/hoặc một nhóm béo, được trộn trong dung môi thích hợp (ví dụ, dung môi phân cực, không proton). Trước khi thêm chất xúc tác imit hóa, (các) chất phụ gia, ví dụ, trong phương án này, các hạt silic, được trộn vào tiền chất imit trong dung môi. Chất xúc tác imit hóa sau đó được thêm vào để bắt đầu quá trình imit hóa. Theo phương án khác, quá trình imit hóa có thể được thực hiện thông qua quá trình imit hóa nhiệt. Gel được tạo thành trong đó các hạt phụ gia, ví dụ, các hạt silic, được phân tán đồng đều. Sau đó, hỗn hợp thu được được làm khô để tạo ra hỗn hợp polyimit silic xếp liên tục, trong đó quá trình làm khô có thể được thực hiện bằng cách sử dụng cacbon dioxit dưới tới hạn và/hoặc siêu tới hạn. Tùy chọn, compozit polyimit silic có thể được làm đặc. Ví dụ, compozit polyimit silic có thể được nén, tốt hơn là đơn trục (ví dụ, sức căng lên đến 95%), để tăng mật độ, có thể điều chỉnh lên đến khoảng 1,5g/cc dựa trên lượng nén. Bất kể quá trình nén có diễn ra hay không, compozit polyimit silic được nhiệt phân để tạo ra compozit silic cacbon xếp liên tục, trong đó compozit tạo thành chứa silic với lượng lớn hơn 0% và nhỏ hơn khoảng 95% theo khối lượng và có độ xếp nằm trong khoảng từ 5% đến 99%. Theo một số phương án, quá trình nhiệt phân có thể được thực hiện ở nhiệt độ tối đa nằm trong khoảng từ 750°C đến 1600°C, tùy chọn với quá trình graphit hóa từ khoảng 1600°C đến 3000°C.

Phương án khác đề xuất phương pháp tạo thành hoặc sản xuất compozit silic cacbon xếp liên tục, chẳng hạn như aerogel cacbon. Các tiền chất polyimit, chẳng hạn như diamin và dianhydrit, mỗi loại có thể bao gồm một nhóm thiom và/hoặc một nhóm béo, được trộn trong dung môi thích hợp (ví dụ, dung môi phân cực, không proton). Trước khi thêm chất xúc tác imit hóa, silicat (ví dụ, silic dioxit, nhôm silicat và/hoặc haloisit) và chất khử (ví dụ, magiê, liti, natri, kali, nhôm, canxi hoặc kết hợp của chúng) được trộn vào tiền chất polyimit trong dung môi. Chất xúc tác imit hóa sau đó được thêm vào. Theo các phương án khác, quá trình imit hóa có thể được thực hiện thông qua quá trình imit hóa nhiệt. Hỗn hợp thu được sau đó được làm khô để tạo ra compozit polyimit silic xếp liên tục và chất khử, trong đó quá trình làm khô có thể được thực hiện

bằng cách sử dụng cacbon dioxit dưới tới hạn và/hoặc siêu tới hạn. Tùy chọn, composít polyimit silicat và chất khử có thể được nén, tốt hơn là đơn trực (ví dụ, sức căng lên đến 95%), để tăng mật độ, có thể điều chỉnh lên đến khoảng 1,5 g/cc dựa trên lượng nén. Bất kể quá trình nén đã diễn ra hay không, composít polyimit silicat và chất khử được gia nhiệt trong điều kiện môi trường nhiệt phân và khử để tạo ra composít silic cacbon xốp liên tục, trong đó composít tạo thành bao gồm silic với lượng lớn hơn 0% và nhỏ hơn khoảng 95% theo khối lượng và bao gồm độ xốp nằm trong khoảng từ 5% đến 99%. Theo một số phương án, quá trình nhiệt phân có thể được thực hiện ở nhiệt độ tối đa nằm trong khoảng từ 750°C đến 1600°C, tùy chọn với quá trình graphít hóa từ khoảng 1600°C đến 3000°C. Hơn nữa, silicat và chất khử có thể phản ứng để tạo thành silic tại chỗ bên trong composít cacbon ở điều kiện trơ với khí hydro ở nhiệt độ lớn hơn khoảng 700°C.

Phương án khác đề xuất phương pháp tạo thành hoặc sản xuất composít silic cacbon xốp, chẳng hạn như aerogel cacbon pha silic. Các tiền chất polyimit, chẳng hạn như diamín và dianhydrit, mỗi loại có thể bao gồm một nhóm thiom và/hoặc một nhóm béo, được trộn trong dung môi thích hợp (ví dụ, dung môi phân cực, không proton). Chất xúc tác imít hóa sau đó được thêm vào. Theo các phương án khác, quá trình imít hóa có thể được thực hiện thông qua quá trình imít hóa nhiệt. Sau đó, hỗn hợp thu được được làm khô để tạo ra polyimit xốp liên tục, trong đó quá trình làm khô có thể được thực hiện trong điều kiện dưới tới hạn và/hoặc bằng cách sử dụng cacbon dioxit siêu tới hạn.

Tùy chọn, polyimit có thể được nén, tốt hơn là đơn trực (ví dụ, sức căng lên đến 95%), để tăng mật độ, có thể điều chỉnh lên đến khoảng 1,5g/cc dựa trên lượng nén. Bất kể quá trình nén có diễn ra hay không, polyimit vẫn bị nhiệt phân để tạo ra cacbon xốp liên tục. Sau đó, silic được lắng bên trên hoặc vào trong silic để tạo ra composít silic xốp liên tục mà chứa silic với lượng lớn hơn 0% và nhỏ hơn khoảng 95% theo khối lượng và có độ xốp nằm trong khoảng từ 5% đến 99%. Theo một số phương án, quá trình nhiệt phân có thể được thực hiện ở nhiệt độ tối đa nằm trong khoảng từ 750°C đến 1600°C, tùy chọn với quá trình graphít hóa từ khoảng 1600°C đến khoảng 3000°C.

Tùy chọn, silic có thể được lắng bằng cách nhúng lớp phủ cacbon xốp vào tiền chất silan tạo silic, tiếp theo là gia nhiệt trong điều kiện trơ để phân hủy silan tạo thành lớp phủ silic bảo vệ bên trong cacbon xốp. Quá trình xử lý nhúng này có thể được thực hiện nhiều lần để tăng độ dày và hàm lượng silic lên đến khoảng 95% theo khối lượng.

Theo các phương án khác, silic có thể được lắng thông qua lắng lớp nguyên tử hoặc lắng hơi hóa học (chemical vapor deposition - CVD).

Theo phương pháp bất kỳ được mô tả ở trên để sản xuất chế phẩm cacbon, ví dụ, composít silic cacbon xốp liên tục, chế phẩm cacbon có thể tùy chọn là nguyên khối hoặc cấu trúc tự do, có thể được điều chế trên hoặc ngoài chất nền, có thể được tạo thành hạt, hoặc có thể được micron hóa thành dạng bột. Hơn nữa, composít có thể được gia cố bằng hoặc không bằng vật liệu không dệt hoặc dệt (ví dụ: sợi, bột, v.v.).

Các đối tượng, ưu điểm và dấu hiệu quan trọng khác của sáng chế sẽ trở nên rõ ràng từ bản mô tả này.

Theo đó, sáng chế bao gồm các dấu hiệu về cấu tạo, sự kết hợp của các yếu tố và sự sắp xếp của các bộ phận sẽ được minh họa trong phần bộc lộ được nêu sau đây và phạm vi của sáng chế sẽ được chỉ ra trong yêu cầu bảo hộ.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Để hiểu đầy đủ và rõ ràng về sáng chế, cần tham khảo phần mô tả chi tiết sau đây, tham chiếu đến các bản vẽ có liên quan, trong đó:

FIG. 1 là lưu đồ minh họa việc tạo thành aerogel cacbon để sử dụng trong ứng dụng pin.

FIG. 2 mô tả công suất phóng điện qua một số chu kỳ, so sánh các nguyên khối pha silic và các hạt silic được kết hợp bằng các phương pháp xử lý huyền phù thông thường.

FIG. 3 là lưu đồ minh họa sự tạo thành của aerogel cacbon có nguồn gốc từ polyimit.

FIG. 4 mô tả mật độ của composít polyimit cacbon hóa (CPI) như một hàm của độ dày nén (độ dày ban đầu khoảng 250 micromet).

FIG. 5 mô tả mật độ của composít CPI như một hàm của độ dày nén (độ dày ban đầu khoảng 580 micromet).

FIG. 6A là hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) của một aerogel PI không nén, pha silic (LS1)

FIG. 6B là hình ảnh SEM của một aerogel PI nén, pha silic (LS2).

FIG. 7 mô tả công suất phóng điện trên mỗi chất pha (silic, LS2; graphit; LG2) composít nén (thử nghiệm pin nửa tế bào điện hóa, tốc độ 0,1°C).

FIG. 8 mô tả hàm số diện tích bề mặt và diện tích vi lỗ của hàm lượng silic trong các nguyên khối CPI.

FIG. 9 mô tả sự phân bố kích thước lỗ của nguyên khối CPI pha Si.

FIG. 10 mô tả công suất phóng điện của compozit CPI như một hàm của hàm lượng Si, ở chu kỳ 5.

FIG. 11A là hình ảnh SEM của compozit CPI với tải Si trong compozit là 27% Si.

FIG. 11B là hình ảnh SEM của compozit CPI với tải Si trong compozit là 46% Si.

FIG. 11C là hình ảnh SEM của compozit CPI với tải Si là trong compozit 64% Si.

FIG. 12A mô tả công suất tuần hoàn dựa trên hàm lượng Si là 27% (S27).

FIG. 12B mô tả công suất tuần hoàn dựa trên điện cực, so với FIG. 12A.

FIG. 12C mô tả công suất tuần hoàn dựa trên hàm lượng Si là 46% (S46).

FIG. 12D mô tả công suất tuần hoàn dựa trên điện cực, so với FIG. 12C.

FIG. 12E mô tả công suất tuần hoàn dựa trên hàm lượng Si là 64% (S64).

FIG. 12F mô tả công suất tuần hoàn dựa trên điện cực, so với FIG. 12E.

FIG. 13A là ảnh SEM của compozit CPI với độ dày khoảng 337 micromet.

FIG. 13B là ảnh SEM của compozit CPI có độ dày khoảng 180 micromet.

FIG. 14A mô tả công suất phóng điện dựa trên khối lượng điện cực (độ dày khoảng 323 μ m).

FIG. 14B mô tả công suất phóng điện dựa trên khối lượng điện cực (độ dày khoảng 170 μ m).

FIG. 15A là hình ảnh SEM trước khi nhiệt phân của compozit CPI được điều chế mà không có chất phân tán (C45).

FIG. 15B là hình ảnh SEM của compozit của FIG. 15A sau khi nhiệt phân.

FIG. 16A là hình ảnh SEM của compozit CPI được điều chế mà không có chất phân tán (C45 – đối chứng).

FIG. 16B là hình ảnh SEM của compozit CPI được điều chế bằng chất phân tán BYK 384 (B45).

FIG. 16C là hình ảnh SEM của compozit CPI được điều chế bằng chất phân tán Pluronic F87 (P45).

FIG. 17A mô tả công suất phóng điện của compozit C45 trên FIG. 16A.

FIG. 17B mô tả công suất phóng điện của compozit B45 trên FIG. 16B.

FIG. 17C mô tả công suất phóng điện của compozit P45 trên FIG. 16C.

FIG. 18 mô tả mật độ là một hàm của độ dày cho compozit CPI P45.

FIG. 19 mô tả độ dẫn điện của các compozit CPI được pha với các mức Si khác nhau, như một hàm số của mật độ.

FIG. 20 là giản đồ mô tả sự tạo thành axit polyamic.

FIG. 21 mô tả các đường đẳng nhiệt của bốn (4) mẫu CPI.

FIG. 22 mô tả sự phân bố kích thước lỗ của các mẫu CPI của FIG. 21.

FIG. 23 là ảnh SEM của vật liệu MT (không nén).

FIG. 24 là ảnh SEM của vật liệu MTC (nén).

FIG. 25A mô tả công suất tuần hoàn dựa trên hàm lượng Si (bên trái) và trên diện cực (bên phải), đối với các mẫu CPI nén.

FIG. 25B mô tả công suất tuần hoàn dựa trên hàm lượng Si (bên trái) và trên diện cực (bên phải), đối với các mẫu CPI không nén.

FIG. 26A mô tả công suất tuần hoàn dựa trên hàm lượng Si (trái) và trên diện cực (phải), đối với các mẫu CPI nén với silic chiếm 29% theo khối lượng trên tổng khối lượng chất rắn.

FIG. 26B mô tả công suất tuần hoàn dựa trên hàm lượng Si (trái) và trên diện cực (phải), đối với các mẫu CPI không nén với silic chiếm 29% theo khối lượng trên tổng khối lượng chất rắn.

FIG. 27 mô tả các đặc tính và hình ảnh hiển vi của cacbon/Si thâm nhập trong sợi cacbon (10g/m^2).

FIG. 28 mô tả các đặc tính và hình ảnh hiển vi của cacbon/Si thâm nhập trong sợi cacbon (4g/m^2).

FIG. 29 mô tả các đặc tính và hình ảnh hiển vi của cacbon/Si thâm nhập trong sợi cacbon (2g/m^2).

FIG. 30 mô tả công suất tuần hoàn của C/Si được gia cố bằng sợi cacbon dựa trên hàm lượng Si (bên trái) và trên diện cực (bên phải).

FIG. 31 mô tả công suất tuần hoàn của C/Si được gia cố bằng sợi xenluloza, dựa trên hàm lượng Si (trái) và trên diện cực (phải).

FIG. 32 là ảnh SEM của compozit dày (khoảng 0,6mm), trong đó Si và PI được trộn trong 16 giờ.

FIG. 33 là ảnh SEM của compozit mỏng (khoảng 0,12mm), trong đó Si và PI được trộn trong 16 giờ.

FIG. 34 là ảnh SEM của một mẫu nguyên khối, trong đó Si và PI được trộn trong 16 giờ.

FIG. 35 là hình ảnh mặt cắt ngang SEM của nguyên khối C/Si, trong đó Si và PI được trộn trong 16 giờ ở hình bên trái, Si và PI được trộn trong 4-6 phút ở hình bên phải.

FIG. 36 là hình ảnh mặt cắt ngang SEM của compozit C/Si, trong đó Si và PI được trộn trong 16 giờ ở hình bên trái, Si và PI được trộn trong 4-6 phút ở hình bên phải.

FIG. 37 mô tả công suất tuần hoàn của C/Si không nén (trộn trong 16 giờ) dựa trên hàm lượng Si (trái) và dựa trên điện cực (phải).

FIG. 38 mô tả công suất tuần hoàn của C/Si nén (trộn trong 16 giờ) dựa trên hàm lượng Si (trái) và dựa trên điện cực (phải).

FIG. 39 mô tả các điện cực Si/C nén và hình tròn được làm bằng khuôn cắt trên aerogel.

FIG. 40 mô tả công suất tuần hoàn của aerogel C/Si không nén và hình tròn dựa trên hàm lượng Si (trái) và dựa trên điện cực (phải).

FIG. 41 mô tả công suất tuần hoàn của aerogel C/Si nén và hình tròn dựa trên hàm lượng Si (trái) và dựa trên điện cực (phải).

FIG. 42 mô tả các mẫu aerogel C/Si thu được từ aerogel PF/Si.

FIG. 43 mô tả hình ảnh SEM của aerogel C/Si (thu được từ aerogel PF/Si).

FIG. 44 mô tả công suất tuần hoàn của compozit aerogel PF với Si dựa trên điện cực.

FIG. 45 mô tả ảnh hưởng của hàm lượng silic đến mô đun Young trong các mẫu được thử nghiệm bằng phương pháp phân tích kiểm tra độ lõm nano.

FIG. 46 mô tả ảnh hưởng của mật độ đối với mô đun Young được kiểm tra bằng phương pháp phân tích kiểm tra độ lõm nano.

FIG. 47 là ảnh SEM của các mẫu aerogel C/Si dạng hạt theo các phương án được bộc lộ trong bản mô tả này.

FIG. 48 mô tả hiệu suất vận hành theo chu kỳ của điện cực bao gồm các hạt silic CPI theo các phương án được bộc lộ trong bản mô tả này.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong phần mô tả chi tiết sau đây của sáng chế, tham chiếu đến các hình vẽ kèm theo, mà tạo thành một phần của sáng chế và trong đó được thể hiện bằng cách minh họa các phương án cụ thể mà sáng chế có thể được thực hành. Cần phải hiểu rằng các phương án khác có thể được sử dụng và các thay đổi về cấu trúc có thể được thực hiện mà không di chệch khỏi phạm vi của sáng chế.

Như được sử dụng trong bản mô tả này và các yêu cầu bảo hộ bổ sung, các dạng số ít “a”, “an”, “the” trong ngữ pháp tiếng Anh bao gồm các tham chiếu số nhiều trừ khi

nội dung chỉ định rõ ràng theo nghĩa khác. Như được sử dụng trong bản mô tả này và các yêu cầu bảo hộ kèm theo, thuật ngữ “hoặc” thường được sử dụng theo nghĩa của nó bao gồm cả “và/hoặc” trừ khi ngữ cảnh chỉ định rõ ràng khác.

Như được sử dụng ở đây, “khoảng” có nghĩa là xấp xỉ hoặc gần như và trong ngữ cảnh của giá trị số hoặc phạm vi được đặt ra có nghĩa là $\pm 15\%$ của số. Theo một phương án, thuật ngữ “khoảng” có thể bao gồm việc làm tròn truyền thống theo các số liệu có nghĩa của giá trị số. Ngoài ra, cụm từ “khoảng từ ‘x’ đến ‘y’” bao gồm “khoảng ‘x’ đến khoảng ‘y’”.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “aerogel” hoặc “vật liệu aerogel” dùng để chỉ gel bao gồm khung gồm các cấu trúc liên kết với nhau, với mạng lưới lỗ liên kết với nhau được tích hợp bên trong khung và chứa khí chẳng hạn như không khí như là môi trường phân tán xen kẽ; và được đặc trưng bởi các tính chất vật lý và cấu trúc sau đây (theo thử nghiệm đo độ xốp nitơ) có thể quy cho aerogel: (a) đường kính lỗ trung bình nằm trong khoảng từ 2nm đến khoảng 100nm; (b) độ xốp ít nhất 80% hoặc lớn hơn, và (c) diện tích bề mặt khoảng 20m²/g hoặc lớn hơn. Có thể hiểu rằng việc bao gồm các chất phụ gia, chẳng hạn như vật liệu gia cố hoặc các loại hoạt tính điện hóa, có thể làm giảm độ xốp của composít aerogel tạo thành. Sự cô đặc cũng có thể làm giảm độ xốp của composít aerogel tạo thành. Bản mô tả sau đây sẽ làm rõ hơn điều này.

Do đó, vật liệu aerogel theo sáng chế bao gồm aerogel bất kỳ hoặc các hợp chất ô trống khác mà đáp ứng các yếu tố xác định được nêu trong các đoạn trước, bao gồm các hợp chất, có thể được phân loại theo cách khác là xerogel, cryogel, ambigel, vật liệu vi xốp, và các loại tương tự.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “khung” hoặc “cấu trúc khung” dùng để chỉ mạng lưới các oligome, polyme hoặc các hạt keo được liên kết với nhau tạo nên cấu trúc rắn của gel hoặc aerogel. Các polyme hoặc các hạt tạo nên cấu trúc khung thường có đường kính khoảng 100 angstrom. Tuy nhiên, cấu trúc khung theo sáng chế cũng có thể bao gồm mạng lưới các oligome, polyme hoặc các hạt keo với tất cả các kích thước đường kính liên kết với nhau tạo thành cấu trúc rắn bên trong gel hoặc aerogel.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “ché phẩm aerogel” dùng để chỉ vật liệu composít bất kỳ bao gồm vật liệu aerogel như là thành phần của composít. Ví dụ về các ché phẩm aerogel bao gồm, nhưng không giới hạn ở các composít aerogel được gia cố bằng sợi; composít aerogel bao gồm các chất phụ gia như chất làm mờ và các loại hoạt

tính điện hóa; compozit aerogel-bột; compozit aerogel-polyme; và vật liệu compozit kết hợp các hạt aerogel, mảnh vụn, hạt nhỏ, viên hoặc bột vào vật liệu rắn hoặc bán rắn, chẳng hạn như chất kết dính, nhựa, xi măng, bột, polyme hoặc các vật liệu rắn tương tự.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “chế phẩm aerogel được gia cố” dùng để chỉ các chế phẩm aerogel bao gồm pha gia cố bên trong vật liệu aerogel, mà không phải là một phần của kết cấu khung aerogel hoặc có thể được sửa đổi theo cách để liên kết cộng hóa trị với kết cấu khung aerogel. Pha gia cố có thể là vật liệu bất kỳ giúp tăng tính linh hoạt, khả năng đàn hồi, tính phù hợp hoặc độ ổn định cấu trúc cho vật liệu aerogel. Ví dụ về vật liệu gia cố phổ biến bao gồm, nhưng không giới hạn ở vật liệu gia cố bột ô trống, vật liệu gia cố bột ô kín kín, màng ô trống, vật liệu gia cố hình tổ ong, vật liệu gia cố polyme và vật liệu gia cố sợi như sợi rời, vật liệu dệt, vật liệu không dệt, bện, mạng, lưới và phốt. Ngoài ra, chất gia cố có thể được kết hợp với một hoặc nhiều vật liệu gia cố khác và có thể được định hướng liên tục trong toàn bộ hoặc trong các phần được ưu tiên có giới hạn của chế phẩm. Theo các phương án khác, không có pha gia cố nào có thể được sử dụng, nếu vật liệu aerogel và/hoặc khung aerogel tự ổn định về mặt cấu trúc (nghĩa là tự duy trì). Bản chất tự duy trì này của một số aerogel cacbon nhất định được làm rõ hơn trong phần tiếp theo của bản mô tả.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “gel ướt” dùng để chỉ loại gel trong đó pha kẽ di động bên trong mạng lưới các lỗ liên kết với nhau chủ yếu bao gồm pha lỏng như dung môi thông thường, khí hóa lỏng như cacbon dioxit lỏng, hoặc dạng kết hợp của chúng. Aerogel thường yêu cầu việc sản xuất ban đầu gel ướt, sau đó là xử lý và tách chiết để thay thế pha lỏng kẽ di động trong gel với không khí hoặc khí khác. Ví dụ về gel ướt bao gồm, nhưng không giới hạn ở: gel rượu, hydrogel, ketogel, cacbonogel và gel ướt bất kỳ khác được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “phụ gia” hoặc “thành phần phụ gia” dùng để chỉ các nguyên liệu có thể được thêm vào chế phẩm trước, trong hoặc sau khi sản xuất chế phẩm. Các chất phụ gia có thể được thêm vào, ví dụ để thay đổi hoặc cải thiện các đặc tính mong muốn trong chế phẩm aerogel, hoặc để chống lại hoặc giảm thiểu các đặc tính không mong muốn trong chế phẩm aerogel. Các chất phụ gia thường được thêm vào chế phẩm aerogel trước hoặc trong quá trình tạo gel. Các chất phụ gia cũng có thể được thêm vào thành phần aerogel thông qua lắng lớp nguyên tử hoặc lắng

hoi hóa học (CVD). Ví dụ cụ thể về chất phụ gia là loại hoạt tính điện hóa, chẳng hạn như silic, ví dụ các hạt silic.

Trong phạm vi của sáng chế, thuật ngữ “hạt silic” dùng để chỉ silic hoặc vật liệu nền silic với một loạt các kích thước hạt phù hợp để sử dụng với chế phẩm aerogel được bộc lộ trong bản mô tả này. Các hạt silic theo sáng chế có thể là các hạt nano, ví dụ, các hạt có hai hoặc ba chiều trong khoảng từ 1nm đến khoảng 150nm. Các hạt silic theo sáng chế có thể là các hạt mịn, ví dụ, các hạt có kích thước micromet với hai hoặc ba chiều, ví dụ, đường kính đối với hạt về cơ bản là hình cầu, nằm trong khoảng từ 150nm đến khoảng 10 micromet hoặc lớn hơn. Ví dụ, các hạt silic theo sáng chế có thể có hai hoặc ba chiều, ví dụ, đường kính đối với hạt về cơ bản là hình cầu, khoảng 10nm, 50nm, 100nm, 150nm, 200nm, 500nm, 1 micromet, 1,5 micromet, 2 micromet, 3 micromet, 5 micromet, 10 micromet, 20 micromet, 40 micromet, 50 micromet, 100 micromet hoặc nằm trong khoảng giữa hai giá trị bất kỳ trong các giá trị này. Theo một số phương án, các hạt silic có thể là đơn phân tán hoặc về cơ bản là đơn phân tán. Theo các phương án khác, các hạt silic có thể có sự phân bố kích thước hạt. Trong phạm vi của sáng chế, kích thước của các hạt silic được cung cấp dựa trên mức trung bình của sự phân bố kích thước hạt, nghĩa là D50. Các hạt silic theo sáng chế có thể là dây silic, silic tinh thể, silic vô định hình, hợp kim silic, silic oxit (SiOx), silic được phủ, ví dụ, silic phủ cacbon, và dạng kết hợp bất kỳ của vật liệu hạt silic bộc lộ theo sáng chế.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “tự hỗ trợ” đề cập đến khả năng linh hoạt và/hoặc đàn hồi của vật liệu hoặc chế phẩm aerogel chủ yếu dựa trên các đặc tính vật lý của aerogel. Vật liệu aerogel tự hỗ trợ hoặc chế phẩm theo sáng chế có thể được phân biệt với các vật liệu aerogel khác, chẳng hạn như lớp phủ, dựa vào chất nền bên dưới hoặc vật liệu gia cố để tạo ra tính linh hoạt và/hoặc khả năng đàn hồi cho vật liệu.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “mật độ” dùng để chỉ phép đo khối lượng trên một đơn vị thể tích của vật liệu hoặc chế phẩm aerogel. Thuật ngữ “mật độ” thường đề cập đến mật độ thực của vật liệu aerogel, cũng như mật độ khối của chế phẩm aerogel. Mật độ thường được ghi là kg/m³ hoặc g/cc. Mật độ của vật liệu hoặc chế phẩm aerogel có thể được xác định bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật, bao gồm, nhưng không giới hạn ở: Phương pháp thử tiêu chuẩn cho các kích thước và mật độ của khối đúc sẵn và cách nhiệt kiểu bo mạch (ASTM C303, ASTM International, West Conshohocken, Pa.); Phương pháp thử tiêu chuẩn cho độ dày và mật độ của vật liệu cách

nhật ben hoặc lưới (ASTM C167, ASTM International, West Conshohocken, Pa.); hoặc Xác định tỷ trọng biểu kiến của vật liệu cách nhiệt ống đúc sẵn (ISO 18098, Tổ chức Tiêu chuẩn hóa Quốc tế, Thụy Sĩ). Trong phạm vi của sáng chế, các phép đo mật độ được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM C167, trừ khi có quy định khác. Tốt hơn là, vật liệu aerogel hoặc chế phẩm theo sáng chế có khối lượng riêng từ khoảng 1,50g/cc hoặc nhỏ hơn, khoảng 1,40g/cc hoặc nhỏ hơn, khoảng 1,30g/cc hoặc nhỏ hơn, khoảng 1,20g/cc hoặc nhỏ hơn, khoảng 1,10g/cc hoặc nhỏ hơn, khoảng 1,00g/cc hoặc nhỏ hơn, khoảng 0,90g/cc hoặc nhỏ hơn, khoảng 0,80g/cc hoặc nhỏ hơn, khoảng 0,70g/cc hoặc nhỏ hơn, khoảng 0,60g/cc hoặc nhỏ hơn, khoảng 0,50g/cc hoặc nhỏ hơn, khoảng 0,40g/cc hoặc nhỏ hơn, khoảng 0,30g/cc hoặc nhỏ hơn, khoảng 0,20g/cc hoặc nhỏ hơn, khoảng 0,10g/cc hoặc nhỏ hơn, hoặc nằm trong khoảng giữa hai giá trị bất kỳ trong số các giá trị này, ví dụ từ khoảng 0,15g/cc đến 1,5g/cc hoặc lớn hơn, đặc biệt là 0,50g/cc và 1,5g/cc.

Việc sản xuất aerogel, theo một số phương án, thường bao gồm các bước sau: i) tạo dung dịch chứa tiền chất gel; ii) tạo thành gel từ dung dịch; và iii) chiết xuất dung môi từ vật liệu gel để thu được vật liệu aerogel được làm khô. Việc sản xuất hạt aerogel, theo một số phương án, tuân theo quy trình chung để sản xuất aerogel và thường bao gồm các bước sau: i) tạo thành dung dịch có chứa tiền chất gel; ii) phân tán tiền chất gel trong môi trường không thể trộn lẫn với tiền chất gel; iii) tạo thành các hạt gel trong môi trường không thể trộn lẫn từ dung dịch tiền chất gel; iv) đưa các hạt gel ra khỏi môi trường; và v) chiết xuất dung môi từ các hạt gel để thu được vật liệu aerogel được làm khô. Các quá trình này được thảo luận chi tiết hơn dưới đây, đặc biệt trong ngữ cảnh hình thành các aerogel hữu cơ, chẳng hạn như polyimide aerogel. Tuy nhiên, các ví dụ và hình minh họa cụ thể được đề xuất ở đây không nhằm giới hạn sáng chế đối với bất kỳ loại aerogel và/hoặc phương pháp sản xuất cụ thể nào. Sáng chế có thể bao gồm aerogel bất kỳ được tạo thành bằng bất kỳ phương pháp sản xuất liên quan nào đã được biết bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực.

Dung dịch làm ví dụ để sản xuất aerogel silic được tạo ra bằng cách kết hợp ít nhất một tiền chất tạo gel với dung môi. Các dung môi thích hợp để sử dụng trong việc tạo thành dung dịch bao gồm các rượu thấp có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, tốt hơn là từ 2 đến 4, mặc dù các dung môi khác có thể được sử dụng bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Ví dụ về các dung môi hữu ích bao gồm, nhưng không giới hạn

ở: metanol, etanol, isopropanol, etyl axetat, etyl axetoaxetat, axeton, diclometan, tetrahydrofuran, và các loại tương tự. Nhiều dung môi cũng có thể được kết hợp để đạt được mức độ phân tán mong muốn hoặc để tối ưu hóa các đặc tính của vật liệu gel. Do đó, việc lựa chọn dung môi tối ưu cho các bước trùng hợp và tạo gel phụ thuộc vào các tiền chất, chất độn và phụ gia cụ thể được đưa vào dung dịch; cũng như các điều kiện xử lý mục tiêu để chiết xuất gel và pha lỏng, và các đặc tính mong muốn của vật liệu aerogel cuối cùng.

Dung dịch làm ví dụ để sản xuất aerogel polyimide được tạo thành bằng cách kết hợp ít nhất một diamine và ít nhất một dianhydrit trong (các) dung môi phân cực không proton thông thường. Các chi tiết bổ sung liên quan đến sự hình thành gel polyimide/aerogel có thể được tìm thấy trong Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 7,074,880 và 7,071,287 cho Rhine và cộng sự; Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 6,399,669 cho Suzuki và cộng sự; Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 9,745,198 cho Leventis và cộng sự; Leventis và cộng sự, Polyimide Aerogels by Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP), Chem. Mater. 2011, 23, 8, 2250-2261; Leventis và cộng sự, Isocyanate-Derived Organic Aerogels: Polyureas, Polyimides, Polyamides, MRS Proceedings, 1306 (2011), Mrs10-1306-bb03-01. doi:10.1557/opl.2011.90; Chidambareswarapattar và cộng sự, One-step room-temperature synthesis of fibrous polyimide aerogels from anhydrides and isocyanates and conversion to isomorphic carbons, J. Mater. Chem., 2010, 20, 9666–9678; Guo và cộng sự, Polyimide Aerogels Cross-Linked through Amine Functionalized Polyoligomeric Silsesquioxane, ACS Appl. Mater. Interfaces 2011, 3, 546–552; Nguyen và cộng sự, Development of High Temperature, Flexible Polyimide Aerogels, American Chemical Society, proceedings published 2011; Meador và cộng sự, Mechanically Strong, Flexible Polyimide Aerogels Cross-Linked with Aromatic Triamine, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2012, 4 (2), pp 536–544; Meador và cộng sự, Polyimide Aerogels with Amide Cross-Links: A Low Cost Alternative for Mechanically Strong Polymer Aerogels, ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 1240–1249; Pei và cộng sự, Preparation and Characterization of Highly Cross-Linked Polyimide Aerogels Based on Polyimide Containing Trimethoxysilane Side Groups, Langmuir 2014, 30, 13375–13383, mỗi tài liệu đều được kết hợp ở đây bằng cách tham khảo toàn bộ nội dung. Triamine, tetramine, pentamine, hexamine, v.v. cũng có thể được sử dụng thay cho hoặc bổ sung cho diamine hoặc dạng kết hợp của chúng để tối ưu hóa các đặc tính của vật liệu gel. Trianhydrit,

tetranhydrit, pentanhydrit, hexanhydrit, cũng có thể được sử dụng thay thế hoặc bổ sung cho dianhydrit hoặc dạng kết hợp của chúng để tối ưu hóa các đặc tính của vật liệu gel. Một chất khử nước và một chất xúc tác có thể được kết hợp vào dung dịch để bắt đầu và thúc đẩy quá trình imit hóa.

Dung dịch có thể bao gồm các tiền chất cùng tạo gel bổ sung, cũng như vật liệu độn và các chất phụ gia khác. Vật liệu độn và các chất phụ gia khác có thể được phân phối trong dung dịch tại thời điểm bất kỳ trước hoặc trong khi tạo gel. Vật liệu độn và các chất phụ gia khác cũng có thể được kết hợp vào vật liệu gel sau khi tạo gel thông qua các kỹ thuật khác nhau mà người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này đã biết. Tốt hơn là dung dịch bao gồm tiền chất tạo gel, dung môi, chất xúc tác, nước, vật liệu độn và các chất phụ gia khác là dung dịch đồng nhất, có khả năng tạo thành gel hiệu quả trong các điều kiện thích hợp.

Một khi dung dịch đã được tạo thành và tối ưu hóa, các thành phần tạo gel trong dung dịch có thể được chuyển thành vật liệu gel. Quá trình chuyển đổi các thành phần tạo gel thành vật liệu gel bao gồm bước hình thành gel ban đầu, trong đó gel đông đặc đến điểm gel của vật liệu gel. Điểm gel của vật liệu gel có thể được xem là điểm mà dung dịch tạo gel có khả năng chống lại sự tạo dòng và/hoặc tạo thành khung polyme về cơ bản liên tục trong thể tích của nó. Một loạt các kỹ thuật tạo gel đã được biết bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Các ví dụ bao gồm, nhưng không giới hạn ở: duy trì hỗn hợp ở trạng thái tĩnh trong một khoảng thời gian đủ; điều chỉnh nồng độ của chất xúc tác; điều chỉnh nhiệt độ của dung dịch; hướng một dạng năng lượng lên hỗn hợp (tia cực tím, khả kiến, hồng ngoại, vi sóng, siêu âm, bức xạ hạt, điện từ); hoặc dạng kết hợp của chúng.

Quá trình hình thành các hạt gel từ dung dịch gel có thể bao gồm việc kết hợp dung dịch với môi trường, ví dụ, môi trường phân tán, mà không thể trộn lẫn với dung dịch. Ví dụ, dầu silicon hoặc dầu khoáng có thể được sử dụng làm môi trường phân tán. Dung dịch gel có thể được thêm vào, ví dụ, bằng cách rót, hoặc theo cách khác kết hợp với môi trường phân tán không trộn lẫn. Sự khuấy trộn, ví dụ, bằng cách trộn, môi trường phân tán kết hợp và dung dịch tiền chất gel có thể được sử dụng để thúc đẩy sự hình thành giọt, ví dụ, hạt, trước hoặc trong quá trình chuyển các thành phần tạo gel thành vật liệu gel. Ví dụ, sự kết hợp của môi trường phân tán và tiền chất gel có thể tạo thành nhũ tương với dung dịch tiền chất gel là pha phân tán. Có thể tìm thấy các phương pháp

ví dụ về sản xuất hạt gel trong Công bố đơn yêu cầu cấp sáng chế Hoa Kỳ số 2006/0084707 của Ou và cộng sự, được kết hợp ở đây bằng cách tham khảo toàn bộ nội dung.

Các giọt hình cầu của tiền chất gel trong môi trường phân tán nhờ sức căng bề mặt. Các giọt tạo gel và làm bền trong thời gian ở trong môi trường phân tán, ví dụ, dầu silicon. Việc khuấy trộn hỗn hợp thường được sử dụng để ngăn các giọt kết tụ. Nhiệt hoặc bức xạ cũng có thể được cung cấp cho môi trường phân tán để tạo ra hoặc tăng cường việc tạo gel của các giọt hoặc làm bền các hạt gel để làm cho chúng đủ vững để chống lại va chạm. Công suất sản xuất của các hạt gel trong một không gian nhất định phụ thuộc vào việc kiểm soát chính xác quá trình tạo gel của các giọt.

Quá trình này còn bao gồm việc đưa các hạt gel ra khỏi môi trường phân tán, ví dụ, dầu silicon. Các hạt gel được lọc khỏi môi trường phân tán và sau đó được rửa hoặc tráng bằng chất lỏng, ví dụ, các rượu như etanol, metanol, isopropanol hoặc các rượu cao hơn. Yêu cầu cơ bản đối với chất lỏng rửa là nó có thể loại bỏ dầu (hoặc môi trường phân tán khác) trong khi không phản ứng hóa học với gel. Sau khi loại bỏ lượng dầu silicon dư, các hạt gel có thể được đưa vào dung môi để làm lão hóa, như được thảo luận chi tiết hơn sau đây. Ví dụ, các hạt gel có thể được làm lão hóa trong etanol. Các hạt gel có thể dễ dàng loại bỏ dung môi ở kỹ thuật bằng cách sử dụng các phương pháp làm khô chất lỏng siêu tới hạn như được thảo luận ở đây. Chúng cũng có thể được làm khô ở điều kiện môi trường xung quanh để tạo ra xerogel. Các hạt gel khô, ví dụ, hạt aerogel hoặc hạt xerogel, có thể dễ dàng xử lý nhiệt và cacbon hóa, như được thảo luận chi tiết hơn sau đây. Theo các phương án được lấy làm ví dụ, các hạt gel về cơ bản là hình cầu.

Quá trình chuyển đổi các thành phần tạo gel thành vật liệu gel cũng có thể bao gồm bước làm lão hóa (còn gọi là hóa rắn) trước khi tách chiết pha lỏng. Việc làm lão hóa vật liệu gel sau khi đạt đến điểm gel có thể củng cố thêm khung gel bằng cách tăng số lượng liên kết chéo trong mạng lưới. Thời gian lão hóa gel có thể được điều chỉnh để kiểm soát các đặc tính khác nhau của vật liệu aerogel tạo thành. Quy trình lão hóa này có thể hữu ích trong việc ngăn ngừa sự suy giảm và co ngót thể tích có thể xảy ra trong quá trình chiết pha lỏng. Làm lão hóa có thể bao gồm: duy trì gel (trước khi chiết xuất) ở trạng thái tĩnh trong một thời gian dài; duy trì gel ở nhiệt độ cao; bổ sung các hợp chất thúc đẩy liên kết chéo; hoặc dạng kết hợp bất kỳ của chúng. Nhiệt độ ưu tiên cho quá

trình lão hóa thường nằm trong khoảng từ 10°C đến 200°C. Việc làm lão hóa của vật liệu gel thường tiếp tục cho đến quá trình chiết pha lỏng của vật liệu gel ướt.

Khoảng thời gian để chuyển vật liệu tạo gel thành vật liệu gel bao gồm cả thời gian hình thành gel ban đầu (từ khi bắt đầu tạo gel cho đến điểm gel), cũng như thời gian của quá trình hóa rắn và lão hóa tiếp theo bất kỳ của vật liệu gel trước đó thành quá trình tách chiết pha lỏng (từ điểm gel đến khi bắt đầu tách chiết pha lỏng). Tổng khoảng thời gian để chuyển vật liệu tạo gel thành vật liệu gel thường là từ khoảng 1 phút đến vài ngày, tốt hơn là khoảng 30 giờ hoặc ít hơn, khoảng 24 giờ hoặc ít hơn, khoảng 15 giờ hoặc ít hơn, khoảng 10 giờ hoặc ít hơn, khoảng 6 giờ hoặc ít hơn, khoảng 4 giờ hoặc ít hơn, khoảng 2 giờ hoặc ít hơn, khoảng 1 giờ hoặc ít hơn, khoảng 30 phút hoặc ít hơn hoặc khoảng 15 phút hoặc ít hơn

Vật liệu gel tạo thành có thể được rửa trong dung môi thứ cấp thích hợp để thay thế dung môi phản ứng sơ cấp có trong gel ướt. Các dung môi thứ cấp này có thể là rượu đơn chức mạch thẳng có 1 hoặc nhiều nguyên tử cacbon béo, rượu dihydric có 2 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn, rượu mạch nhánh, rượu mạch vòng, rượu vòng béo, rượu thơm, rượu polyhydric, etc, xeton, etc mạch vòng hoặc dẫn xuất của chúng.

Khi vật liệu gel đã được tạo thành và xử lý, pha lỏng của gel sau đó có thể được chiết xuất ít nhất một phần từ gel ướt bằng cách sử dụng các phương pháp chiết xuất, bao gồm cả kỹ thuật xử lý và chiết xuất, để tạo thành vật liệu aerogel. Chiết xuất pha lỏng, trong số các yếu tố khác, đóng một vai trò quan trọng trong việc đem lại các đặc tính của aerogel, chẳng hạn như độ xốp và mật độ, cũng như các đặc tính liên quan như độ dẫn nhiệt. Thông thường, aerogel thu được khi pha lỏng được chiết xuất từ gel theo cách gây ra sự co ngót thấp đối với mạng lưới lỗ và khung của gel ướt.

Aerogel thường được tạo thành bằng cách loại bỏ pha di động lỏng khỏi vật liệu gel ở nhiệt độ và áp suất gần hoặc cao hơn điểm tới hạn của pha di động lỏng. Khi đạt tới điểm tới hạn (gần tới hạn) hoặc vượt qua (siêu tới hạn) (tức là áp suất và nhiệt độ của hệ thống bằng hoặc cao hơn áp suất tới hạn và nhiệt độ tới hạn tương ứng) thì pha siêu tới hạn mới xuất hiện trong chất lỏng khác với pha lỏng hoặc pha hơi. Sau đó, dung môi có thể được loại bỏ mà không tạo ra bề mặt phân cách lỏng-hơi, áp suất mao quản hoặc bất kỳ giới hạn chuyển khối liên quan nào thường liên quan đến ranh giới lỏng-hơi. Ngoài ra, pha siêu tới hạn dễ trộn lẫn hơn với các dung môi hữu cơ nói chung, do đó có

khả năng chiết xuất tốt hơn. Đồng dung môi và trao đổi dung môi cũng thường được sử dụng để tối ưu hóa quá trình làm khô chất lỏng siêu tới hạn.

Nếu sự bay hơi hoặc quá trình chiết xuất xảy ra dưới điểm siêu tới hạn, lực mao dẫn sinh ra do bay hơi chất lỏng có thể gây ra sự co ngót và xẹp lỗ bên trong vật liệu gel. Việc duy trì pha di động ở gần hoặc ở trên áp suất và nhiệt độ tới hạn trong quá trình chiết xuất dung môi làm giảm tác động tiêu cực của lực mao dẫn đó. Theo một số phương án nhất định của sáng chế, việc sử dụng các điều kiện gần tới hạn ngay dưới điểm tới hạn của hệ dung môi có thể cho phép điều chế vật liệu aerogel hoặc chế phẩm có độ co ngót đủ thấp, do đó tạo ra sản phẩm cuối cùng có tính thương mại.

Một số kỹ thuật chiết xuất aerogel bổ sung đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật này, bao gồm một loạt các phương pháp tiếp cận khác nhau trong việc sử dụng chất lỏng siêu tới hạn để làm khô aerogel, cũng như các kỹ thuật làm khô môi trường xung quanh. Ví dụ, Kistler (J. Phys. Chem. (1932) 36: 52-64) mô tả một quy trình chiết xuất siêu tới hạn đơn giản trong đó dung môi gel được duy trì trên áp suất và nhiệt độ tới hạn của nó, do đó làm giảm lực mao dẫn bay hơi và duy trì tính toàn vẹn cấu trúc của mạng lưới gel. Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 4,610,863 mô tả quá trình chiết xuất trong đó dung môi gel được trao đổi với cacbon dioxide lỏng và sau đó được chiết xuất ở các điều kiện mà cacbon dioxide ở trạng thái siêu tới hạn. Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 6,670,402 hướng dẫn cách chiết xuất pha lỏng từ gel thông qua trao đổi dung môi nhanh bằng cách bơm cacbon dioxide siêu tới hạn (mà không phải chất lỏng) vào máy chiết xuất đã được làm nóng trước và điều áp trước đến điều kiện về cơ bản là siêu tới hạn hoặc cao hơn, do đó tạo ra aerogel. Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 5,962,539 mô tả quy trình thu được aerogel từ vật liệu cao phân tử ở dạng sol-gel trong dung môi hữu cơ, bằng cách trao đổi dung môi hữu cơ lấy chất lỏng có nhiệt độ tới hạn thấp hơn nhiệt độ phân hủy polyme và chiết xuất siêu tới hạn chất lỏng/sol-gel. Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 6,315,971 bộc lộ quy trình sản xuất chế phẩm gel bao gồm: làm khô gel ướt bao gồm chất rắn gel và tác nhân làm khô để loại bỏ chất làm khô trong các điều kiện làm khô đủ để giảm sự co ngót của gel trong quá trình làm khô. Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 5,420,168 mô tả quy trình theo đó aerogel resorxinol/formaldehyt có thể được sản xuất bằng quy trình làm khô không khí đơn giản. Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 5,565,142 mô tả các kỹ thuật làm khô trong đó bề mặt gel được cải biến để cứng hơn và kỵ nước hơn, sao cho khung gel và các lỗ có thể chống lại sự xẹp trong quá trình làm khô môi trường xung quanh hoặc chiết

xuất dưới tới hạn. Các ví dụ khác về chiết xuất pha lỏng từ vật liệu aerogel có thể được tìm thấy trong các bằng sáng chế Hoa Kỳ số 5,275,796 và 5,395,805.

Một phương án được ưu tiên là chiết xuất pha lỏng từ gel ướt sử dụng các điều kiện siêu tới hạn của cacbon dioxit, bao gồm, ví dụ: đầu tiên trao đổi về cơ bản dung môi sơ cấp có trong mạng lưới lỗ của gel với cacbon dioxit lỏng; và sau đó làm nóng gel ướt (thường trong nồi hấp khử trùng) vượt quá nhiệt độ tới hạn của cacbon dioxit (khoảng 31,06°C.) và tăng áp suất của hệ thống lên áp suất lớn hơn áp suất tới hạn của cacbon dioxit (khoảng 1070psig). Áp suất xung quanh vật liệu gel có thể dao động nhẹ để tạo điều kiện loại bỏ chất lỏng cacbon dioxit siêu tới hạn khỏi gel. Cacbon dioxit có thể được tuần hoàn lại thông qua hệ thống chiết xuất để tạo điều kiện cho việc loại bỏ liên tục dung môi sơ cấp ra khỏi gel ướt. Cuối cùng, nhiệt độ và áp suất được đưa từ từ trở lại điều kiện xung quanh để tạo ra vật liệu aerogel khô. Cacbon dioxit cũng có thể được tiến xử lý thành trạng thái siêu tới hạn trước khi được đưa vào buồng chiết. Theo phương án khác, quá trình chiết có thể được thực hiện bằng cách sử dụng cơ chế thích hợp bất kỳ, ví dụ như thay đổi áp suất, thời gian và dung môi được thảo luận ở trên.

Theo một số phương án nhất định của sáng chế, chế phẩm aerogel polyimide được làm khô có thể được xử lý bằng một hoặc nhiều phương pháp xử lý nhiệt trong khoảng thời gian từ 3 giờ hoặc nhiều hơn, nằm trong khoảng từ 10 giây đến 3 giờ, từ 10 giây đến 2 giờ, từ 10 giây đến 10 giờ, từ 10 giây đến 45 phút, từ 10 giây đến 30 phút, từ 10 giây đến 15 phút, từ 10 giây đến 5 phút, từ 10 giây đến 1 phút, từ 1 phút đến 3 giờ, từ 1 phút đến 1 giờ, từ 1 phút đến 45 phút, từ 1 phút đến 30 phút, từ 1 phút đến 15 phút, từ 1 phút đến 5 phút, từ 10 phút đến 3 giờ, từ 10 phút đến 1 giờ, từ 10 phút đến 45 phút, từ 10 phút đến 30 phút, từ 10 phút đến 15 phút, từ 30 phút đến 3 giờ, từ 30 phút đến 1 giờ, từ 30 phút đến 45 phút, từ 45 phút đến 3 giờ, từ 45 phút đến 90 phút, từ 45 phút đến 60 phút, từ 1 giờ đến 3 giờ, từ 1 giờ đến 2 giờ, từ 1 giờ đến 90 phút hoặc nằm trong khoảng giữa hai giá trị bất kỳ trong số các giá trị này.

Theo một số phương án nhất định, sáng chế liên quan đến việc hình thành và sử dụng khung hoặc cấu trúc nền cacbon nano xốp, chẳng hạn như aerogel cacbon, làm vật liệu điện cực trong thiết bị lưu trữ năng lượng, ví dụ như vật liệu điện cực dương chính trong LIB. Các lỗ của khung nano nano xốp được thiết kế, tổ chức và cấu trúc để chứa các hạt silic hoặc á kim hoặc kim loại khác, và sự giãn nở của các hạt này chẳng hạn khi thấm lití trong LIB. Ngoài ra, các lỗ của khung nano xốp có thể được lấp đầy bằng

sunfua, hydrua, polyme thích hợp bất kỳ hoặc phụ gia khác nếu có lợi cho chất phụ gia tiếp xúc với vật liệu dẫn điện (ví dụ, khung/aerogel) có tác dụng để tạo ra điện cực hiệu quả hơn. Quy trình chung sử dụng aerogel cacbon pha silic có thể được tìm thấy trong ứng dụng pin trong FIG. 1.

Để mở rộng hơn nữa ứng dụng được lấy làm ví dụ trong LIB, khi vật liệu aerogel cacbon được sử dụng làm vật liệu cực dương chính như trong một số phương án nhất định của sáng chế này, cấu trúc nano xốp aerogel có phân bố kích thước lỗ hẹp và tạo ra độ dẫn điện cao, độ bền cơ học cao, với hình thái và thể tích lỗ đủ (ở mật độ cuối cùng) để chứa hạt silic với tỷ lệ phần trăm theo khối lượng cao và giãn nở của chúng. Về mặt cấu trúc, một số phương án của sáng chế này có hình thái sợi với kích thước thanh chống tạo ra sự phân bố kích thước lỗ hẹp đã nói ở trên, thể tích lỗ lớn và liên kết được tăng cường, cùng với các đặc tính khác.

Theo các phương án bổ sung hoặc phương án khác, bản thân aerogel cacbon có chức năng như bộ góp dòng điện do tính dẫn điện và độ bền cơ học của nó, do đó, theo phương án được ưu tiên, loại bỏ nhu cầu về bộ góp dòng điện riêng biệt ở phía cực dương (khi cực dương được tạo thành từ aerogel cacbon). Cần lưu ý rằng trong các LIB thông thường, lá đồng được ghép với cực dương làm bộ góp dòng điện của nó. Tuy nhiên, việc loại bỏ một hoặc cả hai thành phần này, tùy thuộc vào ứng dụng của aerogel cacbon, tạo thêm không gian cho nhiều vật liệu điện cực hơn, dẫn đến công suất của tế bào điện hóa/điện cực riêng biệt thậm chí còn lớn hơn và mật độ năng lượng toàn phần của hệ thống pin đóng lớn hơn. Tuy nhiên, theo một số phương án nhất định, các bộ góp dòng hiện có có thể được tích hợp với vật liệu cực dương của nhiều phương án khác để tăng cường công suất hoặc khả năng góp dòng của lá đồng hoặc lá nhôm.

Theo một số phương án nhất định, khung hoặc cấu trúc nền cacbon nano xốp, và cụ thể là aerogel cacbon có thể được sử dụng làm mạng lưới dẫn điện hoặc bộ góp dòng điện ở phía cực dương của thiết bị lưu trữ năng lượng. Mạng lưới aerogel cacbon liên kết hoàn toàn được nạp các loại hoạt tính điện hóa, nơi loại hoạt tính điện hóa tiếp xúc trực tiếp hoặc kết nối vật lý với mạng lưới cacbon. Việc nạp các loại có hoạt tính điện hóa được điều chỉnh theo thể tích lỗ và độ xốp để có công suất cao và ổn định và độ an toàn của thiết bị lưu trữ năng lượng được cải thiện. Khi được sử dụng ở phía cực dương, các loại hoạt tính điện hóa có thể bao gồm, ví dụ, silic, than chì, liti hoặc các á kim hoặc

kim loại khác. Theo phương án khác, cực dương có thể bao gồm khung hoặc cấu trúc nền cacbon nano xếp, và cụ thể là aerogel cacbon.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “không có bộ góp” dùng để chỉ việc không có bộ góp dòng riêng biệt mà được kết nối trực tiếp với điện cực. Như đã lưu ý, trong LIB thông thường, lá đồng thường được ghép với cực dương làm bộ góp dòng điện của nó. Các điện cực được hình thành từ khung hoặc cấu trúc nền cacbon nano xếp (ví dụ, aerogel cacbon), theo các phương án của sáng chế, có thể là cấu trúc tự do hoặc có khả năng không có bộ góp vì bản thân khung hoặc cấu trúc hoạt động như bộ góp dòng điện do tính dẫn điện cao. Trong tế bào điện hóa, điện cực không có bộ góp có thể được kết nối để tạo thành một mạch điện bằng những các tấm rắn, lưới, dệt trong bước dung dịch tạo ra cacbon xếp liên tục; hoặc bằng cách hàn vảy, hàn hoặc lắng kim loại dẫn lên một phần của bề mặt cacbon xếp. Các cơ chế khác của việc tiếp xúc cacbon với phần còn lại của hệ thống cũng được đề cập ở đây. Theo các phương án khác, khung hoặc cấu trúc nền cacbon nano xếp, và cụ thể là aerogel cacbon có thể được bố trí trên hoặc theo cách khác trong tiếp xúc với chất nền góp dòng chuyên dụng (ví dụ, lá đồng, lá nhôm, v.v.). Trong trường hợp này, aerogel cacbon có thể được gắn vào một bộ góp dòng điện rắn bằng cách sử dụng chất kết dính dẫn điện và được áp dụng với lượng áp suất khác nhau.

Hơn nữa, dự tính ở đây là khung hoặc cấu trúc nền cacbon nano xếp, và cụ thể là aerogel cacbon theo sáng chế được dự tính có thể ở dạng cấu trúc nguyên khối. Khi có bản chất nguyên khối, aerogel cacbon loại bỏ sự cần thiết của bất kỳ chất liên kết nào; nói cách khác, cực dương có thể không có chất kết dính. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “nguyên khối” dùng để chỉ vật liệu aerogel trong đó phần lớn (tính theo khối lượng) của aerogel được bao gồm trong vật liệu hoặc chế phẩm aerogel ở dạng cấu trúc nano aerogel đơn nhất, liên tục, liên kết với nhau. Vật liệu aerogel nguyên khối bao gồm vật liệu aerogel ban đầu được hình thành để có cấu trúc nano gel hoặc aerogel liên kết với nhau đơn nhất, nhưng sau đó có thể bị nứt, gãy hoặc phân đoạn thành các cấu trúc nano aerogel không đơn nhất. Các aerogel nguyên khối có thể có dạng cấu trúc đứng tự do hoặc vật liệu được gia cố (sợi hoặc bột). Để so sánh, sử dụng sự thẩm liti vào silic làm ví dụ, silic được kết hợp vào aerogel nguyên khối có thể được sử dụng hiệu quả hơn so với công suất lý thuyết, so với cùng một lượng silic được đưa vào huyền phù bằng các quy trình thông thường (xem FIG. 2).

Vật liệu aerogel nguyên khối được phân biệt với vật liệu aerogel dạng hạt. Thuật ngữ “vật liệu aerogel dạng hạt” dùng để chỉ vật liệu aerogel trong đó phần lớn (tính theo khối lượng) của aerogel được bao gồm trong vật liệu aerogel ở dạng hạt, mảnh vụn, hạt nhỏ, viên hoặc bột, có thể được kết hợp với nhau (tức là, thông qua chất liên kết, chẳng hạn như chất liên kết polyme) hoặc được nén lại với nhau nhưng thiếu cấu trúc nano aerogel liên kết giữa các hạt riêng lẻ. Nói chung, vật liệu aerogel ở dạng này sẽ được coi là có dạng bột hoặc dạng hạt (trái với dạng nguyên khối). Cần lưu ý rằng mặc dù hạt riêng lẻ của bột có cấu trúc đơn nhất, hạt riêng lẻ ở đây không được coi là nguyên khối. Việc tích hợp bột aerogel vào một tế bào điện hóa, thông thường là điều chế bột nhão hoặc huyền phù từ bột, đúc và làm khô trên chất nền, và có thể tùy chọn bao gồm cán láng.

Vật liệu aerogel dạng hạt, ví dụ, hạt aerogel, mang lại lợi thế nhất định. Ví dụ, vật liệu dạng hạt theo các phương án được bộc lộ theo sáng chế có thể được sử dụng để thay thế trực tiếp cho các vật liệu khác như graphit trong cực dương LIB và quy trình sản xuất cực dương. Vật liệu dạng hạt theo các phương án bộc lộ theo sáng chế cũng có thể tạo ra tốc độ khuếch tán ion lithi được cải thiện do các đường khuếch tán ngắn hơn bên trong vật liệu dạng hạt. Vật liệu dạng hạt theo các phương án bộc lộ theo sáng chế cũng có thể cho phép các điện cực có mật độ nén được tối ưu hóa, ví dụ, bằng cách điều chỉnh kích thước hạt và bố trí nén. Vật liệu dạng hạt theo các phương án bộc lộ theo sáng chế cũng có thể cải thiện khả năng tiếp cận silic do độ xốp giữa các hạt và trong hạt.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “không có chất liên kết” hoặc “không chứa chất liên kết” (hoặc các từ phát sinh của chúng) dùng để chỉ vật liệu về cơ bản không có chất liên kết hoặc chất kết dính để giữ vật liệu đó lại với nhau. Ví dụ, vật liệu cacbon nano xốp nguyên khối không có chất liên kết vì khung cấu trúc của nó được hình thành như một cấu trúc liên kết với nhau đơn nhất, liên tục. Ưu điểm của việc không có chất liên kết bao gồm tránh ảnh hưởng bất kỳ nào của chất liên kết, chẳng hạn như độ dẫn điện và thể tích lỗ. Mặt khác, các hạt aerogel yêu cầu chất liên kết để giữ lại với nhau để tạo thành vật liệu chức năng, lớn hơn; vật liệu lớn hơn như vậy không được coi là vật liệu nguyên khối theo sáng chế. Ngoài ra, thuật ngữ “không chứa chất liên kết” này không loại trừ tất cả việc sử dụng chất kết dính. Ví dụ, aerogel nguyên khối, theo sáng chế này, có thể được cố định vào một aerogel nguyên khối khác hoặc vật liệu không

phải aerogel bằng cách dùng chất liên kết hoặc chất kết dính lên bề mặt chính của vật liệu aerogel. Theo cách này, chất liên kết được sử dụng để tạo ra composít dạng tấm, nhưng chất liên kết không có chức năng duy trì sự ổn định của bản thân khung cấu trúc aerogel nguyên khối.

Hơn nữa, vật liệu hoặc chế phẩm aerogel polyme nguyên khối theo sáng chế có thể được nén đến 95% sức căng mà không làm gãy hoặc nứt khung aerogel đáng kể, đồng thời làm đặc aerogel và giảm thiểu độ xốp. Theo một số phương án nhất định, vật liệu hoặc chế phẩm aerogel polyme được nén sau đó được cacbon hóa bằng cách sử dụng các phương pháp khác nhau được mô tả theo sáng chế, để tạo thành vật liệu cacbon nano xốp. Có thể hiểu rằng lượng nén ảnh hưởng đến độ dày của vật liệu cacbon tạo thành, trong đó độ dày ảnh hưởng đến công suất, sẽ được làm rõ trong các phần tiếp theo của bản mô tả. Các ví dụ, được mô tả bên dưới, sẽ minh họa các độ dày khác nhau được hình thành và dự tính bởi sáng chế này, trong đó độ dày có thể điều chỉnh dựa trên lực nén. Do đó, độ dày của composít (thông thường được nén) có thể nằm trong khoảng từ 10 đến 1000 micromet, hoặc khoảng giới hạn hẹp hơn bất kỳ của khoảng này dựa trên lợi ích cần thiết của composít cuối cùng. Sáng chế này cũng đề cập đến dạng bột hoặc hạt của aerogel cacbon, trong đó chất liên kết sẽ cần thiết và kích thước hạt được tối ưu hóa. Khoảng kích thước hạt có thể khoảng từ 1 đến 50 micromet.

Theo sáng chế này, các cacbon nano xốp, chẳng hạn như cacbon aerogel, có thể được hình thành từ vật liệu tiền chất hữu cơ thích hợp bất kỳ. Ví dụ về các vật liệu như vậy bao gồm, nhưng không giới hạn ở, RF, PF, PI, polyamit, polyacrylat, polymetyl metacrylat, oligome acrylat, polyoxyalkylen, polyuretan, polyphenol, polybutadian, polydimetylsiloxan đuôi trialkoxysilyl, polystyren, polyacrylonitri, melamin-formaldehyt, cresol formaldehyt, phenol-furfuran, polyete, polyol, polyisoxyanat, polyhydroxybenze, rượu polyvinyl dialdehyt, polyxyanurat, polyacrylamit, epoxy khác nhau, thạch, agaroza, chitosan, và dạng kết hợp và dẫn xuất của chúng. Tiền chất bất kỳ của các vật liệu này đều có thể được sử dụng để tạo ra và sử dụng các vật liệu tạo thành. Theo phương án được lấy làm ví dụ, aerogel cacbon được tạo thành từ aerogel nền polyimit được nhiệt phân/cacbon hóa, tức là phản ứng trùng hợp của polyimit. Cụ thể hơn, aerogel nền polyimit có thể được điều chế bằng cách sử dụng một hoặc nhiều phương pháp được mô tả trong các bằng sáng chế Hoa Kỳ số 7,071,287 và 7,074,880 của Rhine và cộng sự, ví dụ bằng cách imit hóa axit poly(amic) và làm khô gel tạo thành

sử dụng chất lỏng siêu tới hạn. Các phương pháp thích hợp khác để sản xuất aerogel polyimide (và aerogel cacbon nguồn gốc từ đó) cũng được đề cập ở đây, ví dụ như được mô tả trong bằng sáng chế Hoa Kỳ số 6,399,669 của Suzuki và cộng sự; bằng sáng chế Hoa Kỳ số 9,745,198 của Leventis và cộng sự; Leventis và cộng sự, Polyimide Aerogels by Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP), *Chem. Mater.* 2011, 23, 8, 2250–2261; Leventis và cộng sự, Isocyanate-Derived Organic Aerogels: Polyureas, Polyimides, Polyamides, *MRS Proceedings*, 1306 (2011), Mrsf10-1306-bb03-01. doi:10.1557/opl.2011.90; Chidambareswarapattar và cộng sự, One-step room-temperature synthesis of fibrous polyimide aerogels from anhydrides and isocyanates and conversion to isomorphic carbons, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 9666–9678; Guo và cộng sự, Polyimide Aerogels Cross-Linked through Amine Functionalized Polyoligomeric Silsesquioxane, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3, 546–552; Nguyen và cộng sự, Development of High Temperature, Flexible Polyimide Aerogels, American Chemical Society, proceedings published 2011; Meador và cộng sự, Mechanically Strong, Flexible Polyimide Aerogels Cross-Linked with Aromatic Triamine, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4 (2), pp 536–544; Meador và cộng sự, Polyimide Aerogels with Amide Cross-Links: A Low Cost Alternative for Mechanically Strong Polymer Aerogels, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 1240–1249; Pei và cộng sự, Preparation and Characterization of Highly Cross-Linked Polyimide Aerogels Based on Polyimide Containing Trimethoxysilane Side Groups, *Langmuir* 2014, 30, 13375–13383. Sau đó, aerogel polyimide sẽ được nhiệt phân để tạo thành aerogel cacbon có nguồn gốc từ polyimide.

Các aerogel cacbon theo các phương án được lấy làm ví dụ của sáng chế, ví dụ, aerogel cacbon có nguồn gốc từ polyimide, có thể có hàm lượng nitơ dư ít nhất là khoảng 4% theo khối lượng. Ví dụ, aerogel cacbon theo các phương án bộc lộ theo sáng chế có thể có hàm lượng nitơ dư ít nhất khoảng 0,1% theo khối lượng, ít nhất khoảng 0,5% theo khối lượng, ít nhất khoảng 1% theo khối lượng, ít nhất khoảng 2% theo khối lượng, ít nhất khoảng 3% theo khối lượng, ít nhất khoảng 4% theo khối lượng, ít nhất khoảng 5% theo khối lượng, ít nhất khoảng 6% theo khối lượng, ít nhất khoảng 7% theo khối lượng, ít nhất khoảng 8% theo khối lượng, ít nhất khoảng 9% theo khối lượng, ít nhất khoảng 10% theo khối lượng, hoặc nằm trong khoảng giữa hai giá trị bất kỳ trong số các giá trị này.

Theo một số phương án nhất định của sáng chế, chế phẩm aerogel polyme được làm khô có thể chịu nhiệt độ xử lý từ 200°C hoặc lớn hơn, 400°C hoặc lớn hơn, 600°C hoặc lớn hơn, 800°C hoặc lớn hơn, 1000°C hoặc lớn hơn, 1200°C hoặc lớn hơn, 1400°C hoặc lớn hơn, 1600°C hoặc lớn hơn, 1800°C hoặc lớn hơn, 2000°C hoặc lớn hơn, 2200°C hoặc lớn hơn, 2400°C hoặc lớn hơn, 2600°C hoặc lớn hơn, 2800°C hoặc lớn hơn, hoặc nằm trong khoảng giữa hai giá trị bất kỳ trong số các giá trị này, đối với quá trình cacbon hóa aerogel hữu cơ (ví dụ, polyimide). Không bị ràng buộc bởi lý thuyết, độ dẫn điện của chế phẩm aerogel theo sáng chế được dự tính tăng lên theo nhiệt độ cacbon hóa.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “độ dẫn điện” dùng để chỉ phép đo khả năng của vật liệu để dẫn điện hoặc cho phép dòng electron chạy qua đó hoặc trong đó. Độ dẫn điện được đo cụ thể là độ dẫn điện/độ nạp điện/độ dẫn nạp của vật liệu trên một đơn vị kích thước của vật liệu. Độ dẫn điện thường được ghi là S/m (Siemen/mét) hoặc S/cm (Siemen/cm). Độ dẫn điện hoặc điện trở suất của vật liệu có thể được xác định bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật, ví dụ bao gồm, nhưng không giới hạn ở: điện trở suất bốn điểm trong dòng (sử dụng phương pháp thử nghiệm cấu hình kép của ASTM F84-99). Trong phạm vi của sáng chế, các phép đo độ dẫn điện được thực hiện theo ASTM F84 - phép đo điện trở suất (R) thu được bằng cách đo điện áp (V) chia cho dòng điện (I), trừ khi có quy định khác. Theo một số phương án nhất định, vật liệu aerogel hoặc chế phẩm theo sáng chế có độ dẫn điện nằm trong khoảng 10 S/cm hoặc lớn hơn, 20 S/cm hoặc lớn hơn, 30 S/cm hoặc lớn hơn, 40 S/cm hoặc lớn hơn, 50 S/cm hoặc lớn hơn, 60 S/cm hoặc lớn hơn, 70 S/cm hoặc lớn hơn, 80 S/cm hoặc lớn hơn hoặc nằm trong khoảng giữa hai giá trị bất kỳ trong số các giá trị này.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “các loại hoạt tính điện hóa” dùng để chỉ chất phụ gia có khả năng nhận và giải phóng các ion trong thiết bị lưu trữ năng lượng. Sử dụng LIB làm ví dụ, một loại hoạt tính điện hóa bên trong cực dương nhận các ion lithi trong quá trình nạp điện và giải phóng các ion lithi trong quá trình phóng điện. Các loại hoạt tính điện hóa có thể được ổn định trong cực dương bằng cách có kết nối trực tiếp/vật lý với cacbon nano xốp. Theo một số phương án nhất định, mạng lưới cacbon nano xốp tạo thành cấu trúc liên kết với nhau xung quanh loại hoạt tính điện hóa. Các loại hoạt tính điện hóa được kết nối với cacbon nano ở nhiều điểm. Ví dụ về loại hoạt tính điện hóa là silic, nó nở ra khi thấm lithi và có thể nứt hoặc vỡ, như đã nói ở trên. Tuy

nhien, vì silic có nhiều điểm kết nối với cacbon nano xốp (aerogel), silic có thể được giữ lại và vẫn hoạt động trong cấu trúc nano xốp, ví dụ, trong các lỗ hoặc được bao bọc bởi cấu trúc, ngay cả khi bị vỡ hoặc nứt.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, các thuật ngữ “độ bền nén”, “độ bền uốn” và “độ bền kéo” dùng để chỉ khả năng chống gãy hoặc nứt của vật liệu dưới lực nén, lực uốn hoặc bề cong và lực căng hoặc kéo tương ứng. Các độ bền này được đo cụ thể dưới dạng lượng tải/lực trên một đơn vị diện tích chịu tải/lực. Độ bền này thường được viết dưới dạng pound trên inch vuông (psi), megapascal (MPa) hoặc gigapascal (GPa). Trong số các yếu tố khác, độ bền nén, độ bền uốn và độ bền kéo của vật liệu đóng góp vào tính toàn vẹn cấu trúc của vật liệu, mà có tác dụng, ví dụ, chịu được sự giãn nở theo thể tích của các hạt silic trong quá trình thẩm lithi trong LIB. Liên quan đặc biệt đến mô đun Young, là một chỉ số về độ bền cơ học, mô đun có thể được xác định bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật, ví dụ bao gồm, nhưng không giới hạn ở: Thực hành thử nghiệm tiêu chuẩn đối với thử nghiệm làm lõm dụng cụ (ASTM E2546, ASTM International, West Conshocken, PA); hoặc Tiêu chuẩn hóa làm lõm nano (ISO 14577, Tổ chức Tiêu chuẩn hóa Quốc tế, Thụy Sĩ). Trong phạm vi của sáng chế, các phép đo mô đun Young được thu thập theo ASTM E2546 và ISO 14577, trừ khi có quy định khác. Theo một số phương án nhất định, vật liệu aerogel hoặc chế phẩm theo sáng chế có mô đun Young nằm trong khoảng 0,2 GPa hoặc lớn hơn, 0,4 GPa hoặc lớn hơn, 0,6 GPa hoặc lớn hơn, 1 GPa hoặc lớn hơn, 2 GPa hoặc lớn hơn, 4 GPa hoặc lớn hơn, 6 GPa hoặc lớn hơn, 8 GPa hoặc lớn hơn, hoặc nằm trong khoảng giữa hai giá trị bất kỳ trong số các giá trị này.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “phân bố kích thước lỗ” dùng để chỉ sự phân bố thống kê hoặc lượng tương đối của mỗi kích thước lỗ trong một thể tích mẫu của vật liệu xốp. Sự phân bố kích thước lỗ hẹp hơn dùng để chỉ tỷ lệ lỗ tương đối lớn ở một khoảng kích thước lỗ hẹp, do đó tối ưu hóa lượng lỗ có thể bao quanh các loại hoạt tính điện hóa và tối đa hóa việc sử dụng thể tích lỗ. Ngược lại, phân bố kích thước lỗ rộng hơn dùng để chỉ tỷ lệ lỗ tương đối nhỏ ở khoảng kích thước lỗ hẹp. Do đó, phân bố kích thước lỗ thường được đo dưới dạng một hàm của thể tích lỗ và được ghi lại dưới dạng kích thước đơn vị của chiều rộng đầy đủ ở một nửa cực đại của đỉnh trội trong biểu đồ phân bố kích thước lỗ. Sự phân bố kích thước lỗ của vật liệu xốp có thể được xác định bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật, ví dụ bao gồm nhưng không

giới hạn ở phân tích diện tích bề mặt và độ xốp bằng hấp phụ và giải hấp nitơ từ đó có thể tính toán phân bố kích thước lỗ. Trong phạm vi của sáng chế, các phép đo phân bố kích thước lỗ được thu thập theo phương pháp này, trừ khi có quy định khác. Theo một số phương án nhất định, vật liệu aerogel hoặc chế phẩm theo sáng chế có phân bố kích thước lỗ tương đối hẹp (chiều rộng đầy đủ ở nửa cực đại) là khoảng 50nm hoặc nhỏ hơn, 45nm hoặc nhỏ hơn, 40nm hoặc nhỏ hơn, 35nm hoặc nhỏ hơn, 30nm hoặc nhỏ hơn, 25nm hoặc nhỏ hơn, 20nm hoặc nhỏ hơn, 15nm hoặc nhỏ hơn, 10nm hoặc nhỏ hơn, 5nm hoặc nhỏ hơn hoặc nằm trong khoảng giữa hai giá trị bất kỳ trong số các giá trị này.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “thể tích lỗ” dùng để chỉ tổng thể tích của các lỗ trong một mẫu vật liệu xốp. Thể tích lỗ được đo cụ thể là thể tích của không gian trống bên trong vật liệu xốp, trong đó không gian trống đó có thể đo được và/hoặc có thể đạt được bằng vật liệu khác, ví dụ như một loại hoạt tính điện hóa như các hạt silic. Thể tích lỗ thường được viết dưới dạng cm khối trên gam (cm^3/g hoặc cc/g). Thể tích lỗ của vật liệu xốp có thể được xác định bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật, ví dụ bao gồm nhưng không giới hạn ở phân tích diện tích bề mặt và độ xốp bằng hấp phụ và giải hấp nitơ từ đó có thể tính được thể tích lỗ. Trong phạm vi của sáng chế, các phép đo thể tích lỗ được thực hiện theo phương pháp này, trừ khi có quy định khác. Theo một số phương án nhất định, vật liệu aerogel hoặc chế phẩm theo sáng chế (không bao gồm các loại hoạt tính điện hóa, ví dụ, silic) có thể tích lỗ tương đối lớn khoảng 1cc/g hoặc lớn hơn, $1,5\text{cc/g}$ hoặc lớn hơn, 2cc/g hoặc lớn hơn, $2,5\text{cc/g}$ hoặc lớn hơn, 3cc/g hoặc lớn hơn, $3,5\text{cc/g}$ hoặc lớn hơn, 4cc/g hoặc lớn hơn hoặc nằm trong khoảng giữa hai giá trị bất kỳ trong số các giá trị này. Theo các phương án khác, vật liệu aerogel hoặc chế phẩm theo sáng chế (với sự kết hợp của các loại hoạt tính điện hóa, ví dụ, silic) có thể tích lỗ khoảng $0,3\text{cc/g}$ hoặc lớn hơn, $0,6\text{cc/g}$ hoặc lớn hơn, $0,9\text{cc/g}$ hoặc lớn hơn, $1,2\text{cc/g}$ hoặc lớn hơn, $1,5\text{cc/g}$ hoặc lớn hơn, $1,8\text{cc/g}$ hoặc lớn hơn, $2,1\text{cc/g}$ hoặc lớn hơn, $2,4\text{cc/g}$ hoặc lớn hơn, $2,7\text{cc/g}$ hoặc lớn hơn, $3,0\text{cc/g}$ hoặc lớn hơn, $3,3\text{cc/g}$ hoặc lớn hơn, $3,6\text{cc/g}$ hoặc lớn hơn hoặc nằm trong khoảng giữa hai giá trị bất kỳ trong số các giá trị này.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “độ xốp” dùng để chỉ tỷ lệ thể tích của các lỗ không chứa vật liệu khác (ví dụ, loại hoạt tính điện hóa như các hạt silic) được liên kết với thành của các lỗ rỗng. Nhằm mục đích làm rõ và minh họa, cần lưu ý rằng trong quá trình thực hiện cụ thể của aerogel cacbon pha silic làm vật liệu cực dương

chính trong LIB, độ xốp dùng để chỉ không gian trống sau khi bao gồm các hạt silic. Như vậy, độ xốp có thể là, ví dụ, khoảng từ 10% đến 70% khi cực dương ở trạng thái tiền thấm liti (để thích ứng cho việc vận chuyển ion và giãn nở silic) và khoảng từ 1% đến 50% khi cực dương ở trạng thái sau thấm liti (để thích ứng cho quá trình vận chuyển ion). Tổng quát hơn, độ xốp có thể được xác định bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, ví dụ bao gồm, nhưng không giới hạn ở tỷ lệ giữa thể tích lỗ của vật liệu aerogel với mật độ khối của nó. Trong phạm vi của sáng chế, các phép đo độ xốp được thực hiện theo phương pháp này, trừ khi có quy định khác. Theo một số phương án nhất định, vật liệu aerogel hoặc chế phẩm theo sáng chế có độ xốp khoảng 80% hoặc nhỏ hơn, 70% hoặc nhỏ hơn, 60% hoặc nhỏ hơn, 50% hoặc nhỏ hơn, 40% hoặc nhỏ hơn, 30% hoặc nhỏ hơn, 20% hoặc nhỏ hơn, 10% hoặc nhỏ hơn hoặc nằm trong khoảng giữa hai giá trị bất kỳ trong số các giá trị này.

Cần lưu ý rằng thể tích lỗ và độ xốp là các phép đo khác nhau cho cùng một thuộc tính của cấu trúc lỗ, cụ thể là “không gian rỗng” bên trong cấu trúc lỗ. Ví dụ, khi silic được sử dụng như một loại hoạt tính điện hóa chứa trong các lỗ của vật liệu cacbon nano xốp, thể tích lỗ và độ xốp dùng để chỉ không gian “rỗng”, cụ thể là không gian không được silic hoặc cacbon sử dụng. Việc làm đặc, ví dụ, bằng cách nén, của vật liệu nano xốp đã được tiền cacbon hóa cũng có thể có ảnh hưởng đến thể tích lỗ và độ xốp trong số các đặc tính khác sẽ được nhận thấy.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “kích thước lỗ ở đỉnh cực đại từ sự phân bố” dùng để chỉ giá trị tại đỉnh có thể nhận biết được trên biểu đồ minh họa sự phân bố kích thước lỗ. Kích thước lỗ ở đỉnh cực đại từ sự phân bố được đo cụ thể là kích thước lỗ mà tại đó tỷ lệ lỗ được hình thành lớn nhất. Giá trị này thường được viết dưới dạng đơn vị chiều dài bất kỳ của kích thước lỗ, ví dụ micromet hoặc nm. Kích thước lỗ ở đỉnh cực đại từ sự phân bố có thể được xác định bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật, ví dụ bao gồm, nhưng không giới hạn ở, phân tích diện tích bề mặt và độ xốp bằng hấp phụ và giải hấp nitơ từ đó có thể tính toán sự phân bố kích thước lỗ và kích thước lỗ ở đỉnh cực đại có thể được xác định. Trong phạm vi của sáng chế, các phép đo kích thước lỗ ở đỉnh cực đại từ sự phân bố được thu thập theo phương pháp này, trừ khi có quy định khác. Theo một số phương án nhất định, vật liệu aerogel hoặc chế phẩm theo sáng chế có kích thước lỗ ở đỉnh cực đại từ phân bố khoảng 150nm hoặc nhỏ hơn, 140nm hoặc nhỏ hơn, 130nm hoặc nhỏ hơn, 120nm hoặc nhỏ hơn, 110nm hoặc nhỏ hơn,

100nm hoặc nhỏ hơn, 90nm hoặc nhỏ hơn, 80nm hoặc nhỏ hơn, 70nm hoặc nhỏ hơn, 60nm hoặc nhỏ hơn, 50nm hoặc nhỏ hơn, 40nm hoặc nhỏ hơn, 30nm hoặc nhỏ hơn, 20nm hoặc nhỏ hơn, 10nm hoặc nhỏ hơn, 5nm hoặc nhỏ hơn, 2nm hoặc nhỏ hơn, hoặc nằm trong khoảng giữa hai giá trị bất kỳ trong số các giá trị này.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “chiều rộng thanh chống” dùng để chỉ đường kính trung bình của các thanh chống nano, thanh nano, sợi nano hoặc sợi tơ nano tạo thành aerogel có hình thái sợi. Giá trị này thường được ghi lại dưới dạng đơn vị độ dài bất kỳ, ví dụ như micromet hoặc nm. Chiều rộng thanh chống có thể được xác định bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật, ví dụ bao gồm, nhưng không giới hạn ở phân tích hình ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét (scanning electron microscopy-SEM). Trong ngữ cảnh của sáng chế, các phép đo chiều rộng thanh chống được thực hiện theo phương pháp này, trừ khi có quy định khác. Theo một số phương án nhất định, vật liệu aerogel hoặc chế phẩm theo sáng chế có chiều rộng thanh chống khoảng 10nm hoặc nhỏ hơn, 9nm hoặc nhỏ hơn, 8nm hoặc nhỏ hơn, 7nm hoặc nhỏ hơn, 6nm hoặc nhỏ hơn, 5nm hoặc nhỏ hơn, 4nm hoặc nhỏ hơn, 3nm hoặc nhỏ hơn, 2nm hoặc nhỏ hơn, hoặc nằm trong khoảng giữa hai giá trị bất kỳ trong số các giá trị này. Khoảng chiều rộng thanh chống mẫu được tìm thấy trong các ví dụ sau (và đặc biệt được thấy trong ảnh SEM trong các FIG.) là khoảng từ 2 đến 5nm. Chiều rộng thanh chống nhỏ hơn, chẳng hạn như những thanh chống này, cho phép có nhiều thanh chống hơn trong mạng lưới và do đó tiếp xúc nhiều hơn với các loại hoạt tính điện hóa, do đó cho phép nhiều loại hoạt tính điện hóa hơn có mặt trong hỗn hợp. Điều này làm tăng độ dẫn điện và độ bền cơ học.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “hình thái sợi” dùng để chỉ hình thái cấu trúc của cacbon nano xốp (ví dụ, aerogel) bao gồm các thanh chống, thanh, sợi hoặc sợi tơ. Ví dụ, theo một phương án, việc lựa chọn dung môi, chẳng hạn như dimethylacetamid (DMAC), có thể ảnh hưởng đến việc tạo ra hình thái đó. Ngoài ra, theo một số phương án nhất định, khi aerogel cacbon được tạo ra từ polyimide, thì polyimide tinh thể là kết quả của polyimide tạo thành polyme mạch thẳng. Một số phương án đã được quan sát thấy đáng ngạc nhiên khi bao gồm hình thái sợi như một cấu trúc polyme liên kết với nhau, trong đó cấu trúc mạch thẳng dài được dự đoán, dựa trên đặc tính đã biết của các tiền chất polyimide, sẽ được nhận thấy rõ ràng hơn trong các ví dụ minh họa. Để so sánh, dạng sản phẩm của cacbon nano xốp có thể là dạng hạt hoặc dạng bột trong tự nhiên, trong

đó hình thái sợi của cacbon aerogel vẫn tồn tại. Hình thái sợi có thể đem lại một số lợi ích nhất định so với hình thái hạt, chẳng hạn như độ ổn định/độ bền cơ học và độ dẫn điện, đặc biệt khi cacbon nano được triển khai trong các ứng dụng cụ thể, ví dụ như vật liệu cực dương trong LIB, sẽ được thể hiện rõ ràng hơn trong các phần tiếp theo của bản mô tả. Cần lưu ý rằng hình thái sợi này có thể được tìm thấy trong cacbon nano xốp ở cả dạng nguyên khối và dạng bột; nói cách khác, cacbon nguyên khối có thể có hình thái sợi, và bột/hạt aerogel có thể có hình thái sợi. Hơn nữa, theo một số phương án nhất định, khi vật liệu cacbon nano xốp chứa các chất phụ gia, chẳng hạn như silic hoặc các chất khác, cấu trúc nano dạng sợi vốn có của vật liệu cacbon được bảo toàn và đóng vai trò là cầu nối giữa các hạt phụ gia.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “chu kỳ sống” đề cập đến số chu kỳ nạp điện/phóng điện hoàn chỉnh mà cực dương hoặc pin (ví dụ, LIB) có thể hỗ trợ trước khi công suất của nó giảm xuống dưới khoảng 80% so với công suất định mức ban đầu. Chu kỳ sống có thể bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố mà không bị ảnh hưởng đáng kể theo thời gian, ví dụ độ bền cơ học của chất nền bên dưới (ví dụ, aerogel cacbon), tính kết nối của các hạt silic trong aerogel và việc duy trì tính kết nối của aerogel. Cần lưu ý rằng các yếu tố này thực sự tương đối không thay đổi theo thời gian là một khía cạnh đáng ngạc nhiên của một số phương án theo sáng chế này. Chu kỳ sống có thể được xác định bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật, ví dụ bao gồm, nhưng không giới hạn, thử nghiệm chu kỳ, trong đó các tế bào điện hóa phải trải qua các chu kỳ nạp điện/phóng điện lặp lại ở tốc độ dòng điện và điện áp hoạt động xác định trước. Trong ngữ cảnh của sáng chế, các phép đo của chu kỳ sống được thu thập theo phương pháp này, trừ khi có quy định khác. Theo một số phương án của sáng chế, thiết bị lưu trữ năng lượng, chẳng hạn như pin, hoặc điện cực của chúng, có chu kỳ sống khoảng 25 chu kỳ hoặc lớn hơn, 50 chu kỳ hoặc lớn hơn, 75 chu kỳ hoặc lớn hơn, 100 chu kỳ hoặc lớn hơn, 200 chu kỳ hoặc lớn hơn, 300 chu kỳ hoặc lớn hơn, 500 chu kỳ hoặc lớn hơn, 1000 chu kỳ hoặc lớn hơn hoặc nằm trong khoảng giữa hai giá trị bất kỳ trong số các giá trị này.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “công suất” đề cập đến lượng năng lượng hoặc mức nạp điện cụ thể mà pin có thể lưu trữ. Công suất được đo cụ thể là dòng điện phóng ra mà pin có thể cung cấp theo thời gian, trên một đơn vị khối lượng. Giá trị này thường được viết dưới dạng ampe-giờ hoặc miliampe-giờ trên gam của tổng khối lượng điện cực, Ah/g hoặc mAh/g. Công suất của pin (và cụ thể là cực dương) có thể được xác

định bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật, ví dụ bao gồm nhưng không giới hạn ở: đưa dòng điện không đổi cố định vào một ô được nạp đầy điện cho đến khi điện áp của ô đạt đến giá trị cuối của giá trị điện áp phóng điện; thời gian để đạt đến điểm cuối của điện áp phóng điện nhân với cường độ dòng điện không đổi là công suất phóng điện; bằng cách chia công suất phóng điện cho khối lượng của vật liệu điện cực hoặc thể tích, có thể xác định được công suất riêng và thể tích. Trong phạm vi của sáng chế, các phép đo công suất được thực hiện theo phương pháp này, trừ khi có quy định khác. Theo một số phương án nhất định, vật liệu aerogel hoặc chế phẩm theo sáng chế có công suất khoảng 200 mAh/g hoặc lớn hơn, 300 mAh/g hoặc lớn hơn, 400 mAh/g hoặc lớn hơn, 500 mAh/g hoặc lớn hơn, 600 mAh/g hoặc lớn hơn, 700 mAh/g hoặc lớn hơn, 800 mAh/g hoặc lớn hơn, 900 mAh/g hoặc lớn hơn, 1000 mAh/g hoặc lớn hơn, 1200 mAh/g hoặc lớn hơn, 1400 mAh/g hoặc lớn hơn, 1600 mAh/g hoặc lớn hơn, 1800 mAh/g hoặc lớn hơn, 2000 mAh/g hoặc lớn hơn, 2400 mAh/g hoặc lớn hơn, 2800 mAh/g hoặc lớn hơn, 3200 mAh/g hoặc lớn hơn hoặc nằm trong khoảng giữa hai giá trị bất kỳ trong số các giá trị này. Trừ khi có ghi chú khác, khi vật liệu cacbon nano xếp theo sáng chế được sử dụng trong pin, công suất sẽ được báo cáo ở chu kỳ 10 của pin.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “mức sử dụng silic” đề cập đến sự khác biệt giữa công suất lý thuyết của silic để thẩm silic và công suất đo được của điện cực dựa trên khối lượng silic. Mức sử dụng silic được đo cụ thể là hiệu quả của mức sử dụng silic trong một điện cực. Giá trị này được ghi nhận dưới dạng phần trăm bằng cách sử dụng công thức sau:

mức sử dụng silic (%)

$$= \frac{\text{công suất đo được của vật liệu cacbon nano xếp trên gam silic trong vật liệu}}{\text{công suất lý thuyết của silic trên gam } [4200 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}]} \times 100$$

Để tính toán mức sử dụng silic, công suất của điện cực và công suất của silic được đo như đã thảo luận ở trên. Theo một số phương án nhất định, vật liệu aerogel hoặc chế phẩm theo sáng chế có mức sử dụng silic khoảng 20% hoặc lớn hơn, 30% hoặc lớn hơn, 40% hoặc lớn hơn, 50% hoặc lớn hơn, 60% hoặc lớn hơn, 70% hoặc lớn hơn, 80% hoặc lớn hơn, 90% hoặc lớn hơn, hoặc nằm trong khoảng giữa hai giá trị bất kỳ trong số

các giá trị này, trong đó tỷ lệ phần trăm cao hơn cho thấy mức sử dụng silic tốt hơn hoặc hiệu quả hơn. Trừ khi có ghi chú khác, khi vật liệu cacbon nano xếp theo sáng chế được sử dụng trong pin, mức sử dụng silic được báo cáo ở chu kỳ 10 của pin.

Theo một phương án, sáng chế này là cực dương của LIB, bao gồm aerogel cacbon có pha silic, có nguồn gốc từ polyimit, trong đó các hạt silic được chứa ít nhất một phần trong các lỗ của aerogel cacbon. Có thể thấy một phản ứng chung và quá trình phát triển một aerogel cacbon có nguồn gốc từ polyimit (tức là không có silic) trong FIG. 3. Như sẽ được nhận thấy, cấu trúc của các lỗ aerogel cacbon có thể điều chỉnh được để có các đặc tính khác nhau (ví dụ, thể tích lỗ, phân bố kích thước lỗ) dựa trên nhu cầu (ví dụ, kích thước hoặc công suất của điện cực trong LIB). Theo một phương án khác, sáng chế là điện cực trong pin LIB hoặc pin điện hóa của chúng bao gồm cực dương này. Theo các phương án khác, sáng chế này là thiết bị hoặc hệ thống tích hợp thiết bị lưu trữ năng lượng này. Ví dụ bao gồm, nhưng không giới hạn ở xe điện và thiết bị điện tử (ví dụ, thiết bị di động và máy bay không người lái).

Theo một số phương án nhất định, sáng chế này là phương pháp tạo thành hoặc sản xuất composít silic cacbon xếp liên tục, chẳng hạn như aerogel cacbon. Các tiền chất polyimit, chẳng hạn như diamin và dianhydrit, mỗi chất có thể bao gồm một nhóm thiom và/hoặc một nhóm béo, được trộn trong dung môi thích hợp (ví dụ, dung môi phân cực, không proton). Trước khi thêm chất xúc tác gel hóa imit hóa, các hạt silic được trộn vào các tiền chất polyimit trong dung môi. Chất xúc tác gel hóa imit hóa sau đó được thêm vào để bắt đầu hỗn hợp gel hóa. Theo các phương án khác, quá trình imit hóa có thể được thực hiện thông qua quá trình imit hóa nhiệt, trong đó nhiệt độ và khoảng thời gian thích hợp bất kỳ được dự tính (ví dụ, khoảng từ 100°C đến 200°C trong khoảng từ 20 phút đến khoảng 8 giờ, sau đó là gia nhiệt ở nhiệt độ khoảng từ 300°C đến 400°C trong khoảng từ 20 phút đến khoảng 1 giờ). Sau đó, hỗn hợp gel này được làm khô để tạo ra composít polyimit silic xếp liên tục, mà quá trình làm khô có thể được thực hiện bằng cách sử dụng cacbon dioxít dưới tới hạn và hoặc siêu tới hạn. Tùy chọn, composít polyimit silic có thể được nén, tốt hơn là đơn trực (ví dụ: sức căng lên đến 95%), để tăng mật độ, có thể điều chỉnh lên đến khoảng 1,5g/cc dựa trên lượng nén. Theo các phương án được lấy làm ví dụ, composít silic polyimit có thể được nén đến sức căng lớn hơn khoảng 80% trước khi nhiệt phân composít. Bất kể quá trình nén có diễn ra hay không, composít polyimit silic được nhiệt phân để tạo ra composít silic cacbon xếp liên tục.

trong đó composit tạo thành chứa silic với lượng lớn hơn 0% và nhỏ hơn khoảng 95% theo khối lượng và có độ xốp trong khoảng từ 5% đến 99%. Theo một số phương án, quá trình nhiệt phân có thể được thực hiện ở nhiệt độ tối đa nằm trong khoảng từ 750°C đến 1600°C, tùy chọn với quá trình graphit hóa từ khoảng 1600°C đến 3000°C.

Theo một số phương án nhất định, composit cacbon silic có thể là nguyên khối hoặc cấu trúc tự do, có thể được điều chế trên hoặc ngoài chất nền, có thể được vi hạt hóa thành dạng bột, hoặc có thể được điều chế dưới dạng vật liệu hạt, ví dụ, như hạt nhỏ. Hơn nữa, composit có thể được gia cố với hoặc không có vật liệu không dệt hoặc dệt (ví dụ, sợi, bột, v.v.). Tùy chọn, composit có thể được pha trước với kim loại hoặc oxit kim loại, ví dụ bao gồm, nhưng không giới hạn ở thiếc, lưu huỳnh, photpho, niken, coban, mangan, liti, magiê, sắt, kẽm, bo, titan, nhôm oxit, titan oxit, niobi oxit, molypden oxit, silic oxit và nhôm silicat. Hơn nữa, các hạt silic có thể được pha trước với chất nhận loại p (ví dụ, bo, nhôm, gali và indi) hoặc chất cho loại n (ví dụ, photpho, liti, asen, antimon, bitmut).

Theo các phương án khác, phương pháp trên có thể được sử dụng để tạo thành hoặc sản xuất composit cacbon silic xốp, với ngoại lệ là thay vì các hạt silic được trộn vào hỗn hợp các tiền chất polyimit trong dung môi, silicat (ví dụ, silic dioxit, nhôm silicat, và/hoặc haloisit) và chất khử (ví dụ, magiê, liti, natri, kali, nhôm, canxi hoặc dạng kết hợp của chúng) được trộn vào hỗn hợp tiền chất polyimit trong dung môi. Sau khi làm khô, composit polyimit silicat xốp liên tục và chất khử được hình thành, có thể nén tùy ý để điều chỉnh mật độ. Trong trường hợp này (tức là khi sử dụng silicat và chất khử), silicat và chất khử phản ứng để tạo thành silic tại chỗ trong composit cacbon trong điều kiện trợ với khí hydro ở nhiệt độ lớn hơn khoảng 700°C.

Trong các phương án khác nữa, các phương pháp trên có thể được sử dụng, với ngoại lệ là thay vì thêm silic hoặc silicat và chất khử vào tiền chất polyimit, cacbon xốp liên tục có thể được tạo thành trước (nghĩa là, tiền chất polyimit, imit hóa bằng cách sử dụng chất xúc tác hoặc nhiệt, làm khô và nhiệt phân), tiếp theo là lắng silic lên trên hoặc vào trong cacbon xốp. Trong trường hợp này, silic được lắng bằng cách nhúng lớp phủ cacbon xốp vào tiền chất silan tạo silic, sau đó gia nhiệt trong điều kiện trợ để phân hủy silan tạo thành lớp phủ silic bảo vệ bên trong cacbon xốp. Quá trình xử lý nhúng này có thể được thực hiện nhiều lần để tăng độ dày và hàm lượng silic theo khối lượng lên

đến khoảng 95%. Theo các phương án khác, silic có thể được lắng thông qua lắng lớp nguyên tử hoặc CVD.

Hơn nữa, dự tính là kích thước lỗ có thể điều chỉnh được khi cần thiết. Có năm phương pháp chính để điều chỉnh kích thước lỗ được hướng dẫn theo sáng chế. Thứ nhất, hàm lượng chất rắn, cụ thể là lượng monome tiền chất polyimit (ví dụ, diamin thiom hoặc béo và dianhydrit thiom hoặc béo), có thể điều chỉnh kích thước lỗ. Kích thước lỗ nhỏ hơn là kết quả của lượng chất rắn lớn hơn trên một đơn vị thể tích chất lỏng, do ít chỗ trống hơn do đó kết nối diễn ra chặt chẽ hơn. Cần lưu ý rằng chiều rộng thanh chống đo được không thay đổi, bất kể lượng chất rắn được sử dụng. Lượng chất rắn liên quan nhiều hơn đến độ dày đặc của mạng lưới.

Phương pháp khác để điều chỉnh kích thước lỗ là sử dụng bức xạ (ví dụ, sóng vô tuyến, vi sóng, hồng ngoại, ánh sáng nhìn thấy, tia cực tím, tia X, tia gamma) trên composít ở trạng thái polyimit hoặc ở trạng thái cacbon. Bức xạ có tác dụng oxy hóa, dẫn đến tăng diện tích bề mặt, tăng kích thước lỗ và mở rộng phân bố kích thước của lỗ. Thứ ba, kích thước lỗ bị ảnh hưởng bởi sự nén thô của composít polyimit. Kích thước lỗ giảm khi nén sẽ được chứng minh trong các ví dụ dưới đây.

Phương pháp khác nữa để điều chỉnh kích thước lỗ là bắn phá ion của composít ở trạng thái polyimit hoặc trạng thái cacbon. Hiệu quả của bắn phá ion phụ thuộc vào phương pháp được chỉ định. Ví dụ, có sự bắn phá ion thêm vào (ví dụ: CVD), khi một thứ được thêm vào, dẫn đến giảm kích thước lỗ. Ngoài ra còn có sự bắn phá ion phá hủy mà kích thước lỗ sẽ tăng lên. Cuối cùng, kích thước lỗ có thể được điều chỉnh (tăng hoặc giảm) bằng xử lý nhiệt trong các môi trường khí khác nhau, ví dụ như sự có mặt của cacbon dioxít hoặc cacbon monoxít, môi trường hoạt động hóa học, môi trường khử hydro, v.v. Môi trường cacbon dioxít, chẳng hạn, được biết đến để tạo ra than hoạt tính, trong trường hợp kích hoạt, khối lượng bị loại bỏ, kích thước lỗ tăng và diện tích bề mặt tăng lên.

Mặc dù mỗi phương pháp điều chỉnh kích thước lỗ ở trên đều được dự tính, nhưng sáng chế này sẽ tập trung nhiều hơn vào việc thay đổi hàm lượng chất rắn (tiền chất polyimit) và độ nén của composít polyimit trước khi cacbon hóa.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau đây chỉ được mô tả chỉ nhằm mục đích minh họa và không làm giới hạn phạm vi của các phương án khác nhau của sáng chế theo cách bất kỳ.

Ví dụ 1: Compozit CPI với mức pha thấp

A. CPI với 9% chất pha phân tán trong polyimit

Gel PI được điều chế từ pyromelitic dianhydrit (PMDA) và 1,4-phenylen diamin (PDA) theo tỷ lệ mol 1: 1 trong dung môi DMAC ở mật độ đích là 0,06g/cc. Các tiền chất được trộn ở nhiệt độ phòng trong 3 giờ, và sau đó anhydrit axetic (AA) được thêm vào với tỷ lệ mol so với PMDA là 4,3 và trộn với dung dịch trong 2 giờ. Chất pha dạng bột như graphite CNGT0112 có độ dày khoảng 40nm và chiều dài khoảng 400 đến 600nm, cũng như là silic BASIC005 với các hạt hình cầu có đường kính khoảng 30nm được thu nhận từ ACS MATERIALS. Các dung dịch được pha với graphite hoặc silic (Si) ở mức 4,5% trên tổng chất rắn. Graphite được trộn với dung dịch trong 10 phút bằng cách sử dụng thanh khuấy từ, và hỗn hợp pha và quá trình imit hóa được xúc tác bằng pyridin (Py). Graphite phân tán tốt, dựa trên đánh giá trực quan. Sau khi khuấy silic với dung dịch polyimit trong 10 phút, sự phân tán kém về mặt trực quan (nghĩa là bằng chứng về sự lắng và/hoặc kết tụ hạt trong trạng thái dung dịch) và hỗn hợp được khuấy tiếp bằng sóng âm trong 3 phút. Khi chất lượng phân tán được cải thiện, chất xúc tác pyridin được thêm vào hỗn hợp. Tỷ lệ mol của Py trên PMDA là 4,0.

Để điều chế composit PI, các dung dịch được đúc vào giữa các tấm thủy tinh với các tấm ngăn ở các cạnh để kiểm soát độ dày. Các phương pháp đúc dung dịch thích hợp khác cũng được đề cập ở đây. Các tấm ngăn được làm bằng lá nhôm dày 200 micromet. Các nguyên khối có đường kính khoảng 2 inch cũng được đúc trong các thùng chứa Teflon. Thời gian gel hóa ở nhiệt độ môi trường là khoảng 11,5 phút đối với mẫu pha graphite và khoảng 15,5 phút đối với mẫu pha silic. Gel được đóng rắn ở nhiệt độ phòng qua đêm sau đó là 3 lần trao đổi etanol ở 68°C trước khi chiết xuất CO₂ siêu tới hạn. Vật liệu composit aerogel PI được nén từ khoảng 250 micromet đến các độ dày khác nhau và bị nhiệt phân trong môi trường trơ trong 2 giờ ở 1050°C để cacbon hóa tạo thành composit CPI. % chất pha trong CPI được tính là khoảng 9%, dựa trên lượng chất pha trong công thức và khối lượng của composit còn lại sau khi nhiệt phân.

Mật độ của composit CPI được nén có độ dày khoảng 80 đến 50 micromet dao động trong khoảng khoảng 0,24 đến 0,36 g/cc (Bảng 1 và FIG. 4).

Chất pha	Độ dày	Mật độ (g/cc)	Độ xốp %
----------	--------	------------------	----------

	compozit CPI (μm)		
Graphit	80	0,234	89,4
	65	0,358	83,7
Silic	70	0,265	88,0
	50	0,320	85,5

Bảng 1. Đặc tính của compozit CPI mật độ thấp pha với graphit hoặc Si với hàm lượng 9%

Độ xốp được tính toán dựa trên mật độ thực tế của compozit CPI và mật độ khung. Vì mật độ của cacbon vô định hình nằm trong khoảng từ 2,0 đến 2,3g/cc và của silic hoặc graphit là khoảng 2,3g/cc, mật độ khung được sử dụng trong các tính toán này là khoảng 2,2g/cc cho tất cả các compozit. Độ xốp cao từ 84 đến 89% đã được tính toán cho các compozit mật độ thấp này.

B. CPI với 9% chất pha phân tán trong dung môi bằng cách trộn

Thí nghiệm tương tự đã được thực hiện bằng cách sử dụng các dung dịch có mật độ polyimide đích là 0,10 g/cc. Trong trường hợp này, các chất pha được trộn với một phần DMAC trong 10 phút, và được thêm vào hỗn hợp trước khi xúc tác. Các tấm ngăn bằng teflon có độ dày 500 micromet được sử dụng để đúc. Tỷ lệ mol của Py trên PMDA là 2,0. Thời gian gel hóa là khoảng 2,5 phút đối với các mẫu có pha graphit và khoảng 4,0 phút đối với các mẫu có pha silic. Các gel được chiết xuất bằng cách sử dụng CO_2 siêu tới hạn. Compozit aerogel PI được nén từ khoảng 580 micromet đến các độ dày khác nhau và bị nhiệt phân trong 2 giờ ở 1050°C để cacbon hóa tạo thành compozit CPI.

Các đặc tính của compozit CPI được thể hiện trong Bảng 2. Như dự đoán, compozit được nén nhiều hơn cho thấy độ xốp hơi thấp hơn.

Chất thêm vào	Độ dày compozit CPI (μm)	Mật độ (g/cc)	Độ xốp (%)
Graphit	100	0,674	69,4
	80	0,848	61,5

	105	0,653	70,3
	90	0,800	63,6
	80	0,865	60,7
	90	0,822	62,6
	80	0,875	60,2
Silic	90	0,622	71,7
	100	0,653	70,3
	115	0,579	73,7
	90	0,762	65,4
	105	0,622	71,7
	115	0,576	73,8
	90	0,725	67,0

Bảng 2. Đặc tính của compozit CPI mật độ cao pha với graphit hoặc Si với hàm lượng 9%

Mật độ của compozit CPI được nén (độ dày khoảng 115 đến 80 micromet) nằm trong khoảng từ 0,57 đến 0,87g/cc. Compozit CPI pha silic có mật độ hơi thấp hơn so với các mẫu pha graphit (FIG. 5).

Mật độ và độ co ngót của các nguyên khối aerogel PI pha sau khi nhiệt phân được thể hiện trong Bảng 3. Mật độ của các nguyên khối không nén (LS1 & LG1) thấp hơn so với compozit nén (LS2 & LG2).

ID	Chất pha	% Chất pha trong nguyên khối CPI	Mật độ đích (g/cc)	Mật độ nguyên khối CPI (g/cc)	% XY co ngót	% Z co ngót
LS1	Si	9	0,06	0,17	32,5	29,1
LG1	Graphit	9	0,06	0,16	32,9	30,6
LS2	Si	9	0,10	0,22	33,0	30,0
LG2	Graphit	9	0,10	0,33	35,4	34,8

Bảng 3. Mật độ và độ co ngót của nguyên khối aerogel CPI được pha

Hình ảnh SEM của composit pha silic được nhiệt phân được thể hiện trong các FIG. 6A-6B; lưu ý rằng FIG. 6B cho thấy hình thái sợi của composit CPI pha silic. Các túi chất kết tụ silic và dây nano silic được nhúng vào mạng lưới cacbon. Công suất phóng điện của cực dương trên mỗi hàm lượng chất pha từ các thử nghiệm pin nửa tế bào điện hóa được thể hiện trên FIG. 7. Silic tạo ra công suất ban đầu cao hơn đáng kể so với chất pha graphit. Mặc dù công suất ban đầu giảm theo chu kỳ, nhưng khả năng thuận nghịch của công suất này vẫn cao hơn đáng kể so với chỉ graphit như ở các cực dương thông thường. Hơn nữa, hiện tượng thay đổi công suất là do điện cực lá được sử dụng trong các thử nghiệm pin nửa tế bào điện hóa này, do đó điện cực này không có khả năng hoạt động ở công suất cao của điện cực chứa silic.

Ví dụ 2: Composit CPI có hàm lượng chất rắn PI cao và hàm lượng pha silic cao

A. CPI pha với 27% silic được phân tán bằng cách khuấy bằng sóng âm trong dung môi

Gel PI được tạo ra bằng cách sử dụng mật độ đích 0,10g/cc. Tiền chất PMDA và PDA được trộn ở nhiệt độ phòng trong 3 giờ. Bột silic có kích thước hạt 30nm được khuấy riêng bằng sóng âm trong 20 giây trong dung môi DMAC, và được thêm vào hỗn hợp với tỷ lệ 15,0% trên tổng chất rắn và khuấy trong 15 phút. AA được thêm vào hỗn hợp pha với tỷ lệ mol so với PMDA là 4,3 và trộn trong 2 giờ. Pyridin được sử dụng để xúc tác hỗn hợp với tỷ lệ mol so với PMDA là 2,0. Composit được đúc giữa các tấm thủy tinh bằng cách sử dụng tấm ngăn Teflon dày 500 micromet. Nguyên khối có đường kính 2 inch cũng được đúc trong các thùng chứa Teflon. Thời gian gel hóa ở nhiệt độ môi trường là khoảng 3,5 phút. Gel được đóng rắn ở nhiệt độ phòng qua đêm, sau đó là ba (3) lần trao đổi etanol ở 68°C trước khi chiết xuất CO₂ siêu tới hạn. Composit aerogel PI được nén, và bị nhiệt phân trong 2 giờ ở 1050°C để cacbon hóa tạo thành composit CPI.

B. CPI được pha với 46% và 64% silic được phân tán bằng cách khuấy bằng sóng âm trong dung môi

Gel PI được tạo ra ở mật độ đích là 0,08g/cc. Tiền chất PMDA và PDA được trộn ở nhiệt độ phòng trong 4 giờ. Sau đó, AA được thêm vào và trộn với dung dịch trong 2 giờ. Bột silic có kích thước hạt 30nm được khuấy riêng bằng sóng âm trong 1 phút trong dung môi DMAC, và được thêm vào hỗn hợp 5 phút trước khi bổ sung chất xúc tác pyridin. Silic được thêm vào với tỷ lệ khoảng 29,7% và khoảng 49,6% trên tổng chất rắn. Hỗn hợp pha được xúc tác bằng cách sử dụng Py ở tỷ lệ mol so với PMDA là 3,2.

Compozit được đúc bằng cách sử dụng tấm ngăn dày 500 micromet. Thời gian gel hóa ở nhiệt độ môi trường là khoảng 6,5 phút. Sau khi xử lý và chiết xuất, composit aerogel PI được nén và nhiệt phân trong 2 giờ ở 1050°C để cacbon hóa tạo thành composit CPI. So sánh diện tích bề mặt và phép đo độ xốp của nguyên khối không nén, được nhiệt phân pha với các lượng silic khác nhau được trình bày trong Bảng 4 và FIG. 8. Diện tích bề mặt, diện tích vi lỗ và thể tích lỗ giảm khi hàm lượng silic trong CPI tăng lên.

Mật độ đích PI (g/cc)	Mật độ nguyên khối CPI (g/cc)	% Si trong CPI	Diện tích bề mặt (m ² /g)	Diện tích vi lỗ (m ² /g)	Thể tích lỗ (cm ³ /g)
0,1	0,221	9	574,7	91,8	3,6
0,1	0,339	27	450,9	61,5	2,4
0,08	0,295	46	336,2	55,7	2,3
0,08	0,270	64	230,9	46,0	1,5

Bảng 4. Mật độ và phép đo độ xốp của nguyên khối CPI pha với lượng Si khác nhau.

Ngoài ra, thể tích lỗ cũng được nhận thấy ít nhất là khoảng 1,5cc/g

Sự phân bố kích thước lỗ ở đỉnh cực đại phụ thuộc vào hàm lượng silic và cách silic được phân tán (FIG. 9). Nói chung, bằng cách tăng hàm lượng silic, kích thước lỗ ở đỉnh cực đại từ phân bố chuyển sang kích thước lớn hơn. Quan sát thấy sự dịch chuyển của đỉnh chính ở phân bố kích thước cực đại từ khoảng 23nm đến khoảng 26nm đến khoảng 34nm với sự gia tăng hàm lượng Si tương ứng từ khoảng 9% đến khoảng 46% đến khoảng 64%. Sự phân bố kích thước lỗ cơ bản rộng hơn cùng với sự gia tăng hàm lượng silic.

Tuy nhiên, so sánh các mẫu mật độ đích 0,10g/cc, nguyên khối 27% Si được tạo ra bằng cách thêm silic trước AA và trộn lâu với dung dịch cho thấy sự thay đổi của đỉnh chính đến kích thước lỗ khoảng 15nm so với khoảng 23nm đối với nguyên khối 9% Si được tạo ra bằng cách trộn Si nhanh với dung dịch. Mẫu được pha với hàm lượng 27% Si cho thấy sự phân bố kích thước lỗ hai đỉnh, với một dải rộng nhỏ khác tập trung vào khoảng 30nm. Điều này có thể là do sự phân tán không hoàn toàn của silic trong

hỗn hợp có mật độ đích cao, độ nhớt cao. Đây cũng là trường hợp của mẫu có hàm lượng silic cao hơn (64%) trong loạt mẫu này, cũng cho thấy sự phân bố kích thước lỗ hai đỉnh.

Các compozit được nén, nhiệt phân có mật độ cao hơn, diện tích bề mặt thấp hơn và thể tích so với compozit nguyên khối không nén của chúng (Bảng 5). Mật độ được tính là giá trị trung bình của sáu (6) mẫu.

% Si trên mỗi CPI	Mật độ (g/cc)	Diện tích bề mặt (m ² /g)	Diện tích vi lỗ (m ² /g)	Thể tích lỗ (cm ³ /g)
9	0,648	255	62	0,47
27	0,860	137	38	0,35
46	0,733	147	40	0,43
64	0,755	126	34	0,53

Bảng 5. Mật độ và phép đo độ xốp của compozit được nén CPI với chất pha Si thay đổi. Ngoài ra, thể tích lỗ được nhận thấy ít nhất khoảng 0,3cc/g

Các đơn vị nửa tế bào điện hóa (pin đồng xu 2032) được chế tạo với compozit CPI làm điện cực, lá liti làm điện cực đếm và CELGARD 2500 làm bộ phân tách vi xốp giữa các điện cực. Chất điện phân là 1,0M LiPF₆ trong EC: EMC (3: 7) theo khối lượng. Tất cả các tế bào điện hóa được kiểm tra bằng máy thử ARBIN BT2043 và tốc độ nạp điện/ phóng điện là 0,1C, trừ khi có quy định khác. Công suất phóng điện của compozit CPI được nén ở chu kỳ thứ 5 được thể hiện trong Bảng 6.

ID	% Si Trong CPI	Độ dày (μm)	Mật độ (g/cc)	Công suất trên mỗi Si chu kỳ 5 (mAh/g)	Công suất trên mỗi điện cực chu kỳ 5 (mAh/g)	Mức sử dụng silic chu kỳ 5
LS2	9	90	0,622	833	-	19,83%
S27	27	100	0,845	3085	836	73,45%

S46	46	90	0,751	2802	1300	66,71%
S64	64	143	0,775	856	551	20,38%

Bảng 6. Công suất phóng điện của compozit CPI pha Si được nén (thử nghiệm pin nửa tế bào điện hóa)

Hiệu suất tối ưu cho các mẫu này thu được ở hàm lượng Si từ 30 đến 50% trên mỗi CPI, như được thể hiện trong FIG. 10.

Hình ảnh SEM của compozit được pha với hàm lượng Si cao được thể hiện trong các FIG. 11A-11C, cũng cho thấy hình thái sợi của compozit. Silic (vùng sáng hơn) được nén chặt hơn trong các mẫu có mức độ pha cao hơn. Các dây nano Si có thể được quan sát trong tất cả các mẫu ở độ phóng đại cao. Như có thể thấy, có sự tiếp xúc trực tiếp và thâm nhập của silic với cấu trúc xốp cacbon (các vùng tối hơn).

Công suất chu kỳ dựa trên hàm lượng Si và điện cực được thể hiện trong các FIG. 12A-12F với số liệu thô được thấy trong Bảng 7. Việc tăng tải Si của compozit CPI dẫn đến việc giảm công suất theo chu kỳ nhanh hơn. Như đã nói, hiện tượng thay đổi công suất là do điện cực lá được sử dụng trong các thử nghiệm pin nửa tế bào điện hóa này, do đó điện cực đó không có khả năng hoạt động ở công suất cao của điện cực chứa silic.

Mẫu	Chu kỳ	Công suất phóng điện theo Si (mAh/g)	Công suất phóng điện theo điện cực (mAh/g)	Mức sử dụng Silic
S27	2	2296,67	622,40	54,96%
	10	3414,54	925,34	81,30%
	25	1669,11	452,33	39,74%
	50	838,88	243,60	21,40%
S46	2	2610,44	1211,24	62,15%
	10	2371,09	1100,19	56,45%
	25	876,95	406,91	20,88%
	50	46,36	21,51	1,10%
S64	2	782,22	503,75	18,62%

	10	710,71	457,70	16,92%
	25	541,96	349,02	12,90%
	50	146,08	94,07	3,48%

Bảng 7. Số liệu so sánh công suất phóng điện của silic (ở nồng độ khác nhau) và diện cực toàn phần

Như có thể thấy trong Bảng 7, mức sử dụng silic có thể được tính là từ khoảng 20% đến khoảng 90%, tùy thuộc vào lượng silic được đưa vào điện cực, hoặc thậm chí tối ưu hơn là từ khoảng 50% đến khoảng 90%. Một khoảng hẹp hơn cũng được dự kiến theo sáng chế, dựa trên các tác dụng cần thiết của compozit cuối cùng (ví dụ, lượng silic mong muốn). Tóm lại, khoảng rộng hơn này cao hơn đáng kể so với khoảng được thấy trong tình trạng kỹ thuật. Ngoài ra, công suất ở chu kỳ 10 có thể thấy là thay đổi dựa trên nồng độ silic, mặc dù thuận lợi là khoảng 800 mAh/g hoặc lớn hơn.

Ví dụ 3: Compozit CPI được pha silic có hàm lượng chất rắn PI thấp

A. CPI pha với 66% silic được phân tán trong dung môi bằng cách khuấy bằng sóng âm

Gel PI được tạo ra ở mật độ đích là 0,05 g/cc. Tiền chất PMDA và PDA được trộn ở nhiệt độ phòng trong 3 giờ. Sau đó, AA được thêm vào và trộn với dung dịch trong 2 giờ. Bột silic có kích thước hạt khoảng 30nm được khuấy riêng bằng sóng âm trong 2 phút trong dung môi DMAC, và được thêm vào hỗn hợp 30 phút trước khi bổ sung chất xúc tác pyridin. Silic được thêm vào với tỷ lệ khoảng 60,5% trên tổng chất rắn. Tỷ lệ mol Py/PMDA là 7,5. Thời gian gel hóa ở nhiệt độ môi trường là khoảng 5,5 phút. Compozit được đúc bằng cách sử dụng tấm ngăn dày 500 micromet. Sau khi xử lý và chiết xuất, compozit aerogel PI được nén và nhiệt phân trong 2 giờ ở 1050°C để cacbon hóa tạo thành compozit CPI. Hàm lượng Si trên CPI là 66%.

Compozit CPI được nén ở các độ dày khác nhau đã được phân tích SEM, như được thể hiện trong các FIG. 16A-16B, mô tả hình thái sợi của compozit CPI. Không có dây nano silic nào được quan sát thấy trong các hình ảnh này. Các đặc tính của compozit nén ít hơn (LC) và nén nhiều hơn (MC) được thử nghiệm trong pin nửa tế bào điện hóa được trình bày trong Bảng 8.

ID	Độ dày (μm)	Mật độ (g/cc)	Khối lượng	Chiều dài	Chiều rộng
----	-----------------------------	------------------	---------------	-----------	---------------

			(g)	(Đường kính) (cm)	(cm)
LC	323	0,366	0,0202	1,340	1,275
MC	170	0,628	0,0194	1,431	1,269

Bảng 8. Đặc tính của compozit CPI pha với 66% Si

Các FIG. 14A-14B cho thấy độ dày đóng một vai trò đối với hiệu suất của cực dương. Bằng cách giảm độ dày khoảng một nửa, công suất điện cực về cơ bản tăng gấp đôi, và điện cực dày 170 micromet cho thấy công suất phóng điện trên 1500mAh/g sau chu kỳ thứ 4. Mặc dù các compozit CPI công suất cao được nạp với lượng silic cao (66%) này không ổn định trong nhiều chu kỳ, nhưng hiện tượng thay đổi công suất là do điện cực lá được sử dụng trong các thử nghiệm pin nửa tế bào điện hóa này, do đó điện cực đó không thể hoạt động ở công suất cao của điện cực chứa silic.

B. CPI pha với 45% silic được phân tán bằng cách trộn trong dung môi có và không có chất phân tán

Gel PI được tạo ra ở mật độ đích 0,05g/cc. Tiền chất PMDA và PDA được trộn ở nhiệt độ phòng trong 17 giờ. Sau đó, AA được thêm vào và trộn với dung dịch trong 3 giờ. Bột silic có kích thước hạt 30nm được trộn riêng trong 20 giờ trong dung môi DMAC có hoặc không có chất phân tán. Mẫu đối chứng C45 được chuẩn bị không có chất phân tán. BYK 384 được sử dụng làm chất phân tán trong mẫu B45 với hàm lượng 20% theo khối lượng trên mỗi lượng Si. Pluronic F87 được sử dụng làm chất hoạt động bề mặt không ion trong mẫu P45 với 20% theo khối lượng trên khối lượng Si. Các chất phân tán được thêm vào hỗn hợp 30 phút trước khi bổ sung chất xúc tác pyridin. Silic được thêm vào với tỷ lệ 27,3% trên tổng chất rắn. Tỷ lệ mol Py/PMDA là 7,0. Thời gian gel hóa ở nhiệt độ môi trường khoảng 11 phút. Compozit được đúc bằng cách sử dụng tấm ngăn 500 micromet. Sau khi xử lý và chiết xuất, compozit aerogel PI được nén và nhiệt phân trong 2 giờ ở 1050°C để cacbon hóa tạo thành compozit CPI. Hàm lượng Si trên CPI là khoảng 45%.

Hình ảnh SEM của compozit polyimide C45 được nén trước và sau khi nhiệt phân được thể hiện trong các FIG. 15A-15B, trong đó FIG. 15B cũng cho thấy hình thái sợi của compozit CPI. Các dây nano Si không được nhìn thấy trong compozit không bị nhiệt phân, chỉ có trong CPI. Hình ảnh SEM của compozit CPI có và không có chất phân tán

được thể hiện trong các FIG. 16A-16C. Các đặc tính của composit CPI được dùng để thử nghiệm pin được trình bày trong Bảng 9. Thu được độ dẫn điện khoảng 26-27 S/cm đối với các mẫu này.

Bảng 9.

ID	Độ dày (μm)	Mật độ (g/cc)	Độ dẫn điện (S/cm)	Mức sử dụng silic chu kỳ 10
C45	75	0,597	$27,0 \pm 0,2$	-
B45	95	0,584	$26,8 \pm 1,0$	69,66%
P45	90	0,512	$26,0 \pm 7,1$	78,71%

Composit được tạo ra có và không có chất phân tán cho thử nghiệm pin

Kết quả thử nghiệm pin nửa tế bào điện hóa cho thấy composit P45 có công suất phóng điện cao hơn và hao phí công suất không thể phục hồi thấp hơn so với hai mẫu còn lại (FIG. 17A đến 17C). Ngoài ra, hiện tượng thay đổi công suất là do điện cực lá được sử dụng trong các thử nghiệm pin nửa tế bào này, do đó điện cực đó không có khả năng hoạt động ở công suất cao của điện cực chứa silic.

Composit của công thức P45 được đúc ở ba (3) độ dày: 780, 580 và 370 micromet. Mỗi lô PI này được cắt thành các mảnh composit có kích thước khoảng 0,5x0,5 inch vuông, được nén ở ba (3) cấp độ khác nhau bằng máy ép thủy lực và sau đó bị nhiệt phân. Kết quả được thể hiện trong Bảng 10 và FIG. 18.

Độ dày PI ban đầu (μm)	Độ dày CPI cuối cùng (μm)	Mật độ composit CPI (g/cc)	Độ xốp (%)
780	70	0,960	56,4
780	100	0,625	71,6
780	115	0,596	72,9
580	70	0,740	66,4
580	80	0,660	70,0
580	120	0,479	78,2
370	50	0,664	69,8

370	100	0,400	81,8
370	130	0,315	85,7

Bảng 10. Đặc tính của compozit CPI P45 được nén ở các mức độ khác nhau

Mật độ của compozit CPI pha Si thay đổi từ 0,3 đến 1,0g/cc ở độ dày từ khoảng 50 đến 130 micromet (FIG. 18). Mật độ tăng khi tăng độ dày ban đầu của compozit PI. Độ xốp dao động trong khoảng từ 50 đến 90%.

Độ dẫn điện của compozit CPI pha silic. Độ dẫn điện của compozit CPI bị nhiệt phân ở 1050°C pha với nhiều mức silic khác nhau được xác định bằng cách sử dụng thiết bị đầu dò Keithley 4 điểm. Độ dẫn điện của các mẫu thay đổi trong khoảng từ 5 đến 80 S/cm (Bảng 11). Độ dẫn điện của compozit cacbon không pha vào khoảng khoảng 13,6 S/cm, nằm trong phạm vi dự kiến đối với cacbon vô định hình, như đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật. Trong khi độ dẫn điện được báo cáo của silic là $1,6 \times 10^{-5}$ S/cm, các dây nano silic có thể thể hiện độ dẫn điện cao hơn ba (3) bậc độ lớn (0,03 S/cm) (Sabar D. Hutagalung, Mohammed M. Fadhalı, Raed A. Areshi và Fui D. Tan, Optical and Electrical Characteristics of Silic Nanowires Prepared by Electroless Etching, Nanoscale Research Letters, 2017, 12:425).

Si trên CPI (%)	Mật độ đích (g/cc)	Mật độ (g/cc)	Độ dẫn điện (S/cm)
0	0,075	0,310	13,6
9	0,100	0,680	56,8
27	0,100	0,862	78,1
45	0,050	0,525	26,9
64	0,080	0,550	15,9
66	0,050	0,712	5,5

Bảng 11. Mật độ và độ dẫn điện của compozit CPI với các nồng độ Si khác nhau

Nói chung, độ dẫn điện tăng lên khi mật độ tăng lên. Tuy nhiên, ở nồng độ silic trên 60%, độ dẫn điện thấp hơn mong đợi (FIG. 19). Ở hàm lượng silic cao này, tính kết nối của mạng lưới cacbon bị gián đoạn, dẫn đến giảm độ dẫn điện. Mẫu được pha với

27% Si theo khối lượng trên mỗi CPI cho thấy độ dẫn điện cao nhất, gợi ý sự phân tán silic tối ưu cho mục đích dẫn điện cao. Phạm vi tối ưu rộng hơn có thể được nhìn thấy là từ khoảng 5% đến khoảng 80% Si theo khối lượng trên mỗi CPI, hoặc đặc biệt hơn là từ khoảng 5% đến 50% Si theo khối lượng trên mỗi CPI. Có thể thấy trong Bảng 9 và Bảng 11 rằng việc thay đổi hàm lượng silic có thể điều chỉnh độ dẫn điện lên đến khoảng 80 S/cm. Do đó, người ta dự tính rằng độ dẫn điện có thể trên khoảng 5 S/cm, 10 S/cm, 15 S/cm, 25 S/cm, 50 S/cm và 75 S/cm, trong đó khoảng rộng hơn và độ dẫn điện chính xác hơn có thể điều chỉnh được dựa trên hàm lượng silic.

Ví dụ 4: Aerogel Polyimide cacbon hóa với thể tích lỗ lớn và phân bố kích thước hẹp

Gel PI được tạo ra bằng cách phản ứng 6g PMDA với 3g PDA để tạo thành axit polyamic trong 100 mL DMAC ở nhiệt độ phòng trong 2-24 giờ. Sau đó, 8,86g AA được thêm vào dung dịch axit polyamic làm thuốc thử imide hóa hóa học (xem FIG. 20). Dung dịch polyamic đã axit hóa được trộn mạnh trong ít nhất 2 giờ. Hỗn hợp thu được được pha loãng với DMAC đến mật độ đích mong muốn của aerogel PI. 1 đến 4 gam Py trên mỗi 100 mL hỗn hợp được thêm vào dung dịch cuối cùng để thúc đẩy quá trình tạo gel, xảy ra trong 4 đến 25 phút. Trước khi gel hóa, hỗn hợp được đúc ở dạng mong muốn (ví dụ, màng, nguyên khối, ở dạng sợi gia cố, v.v.). Gel thu được sau đó được làm lão hóa trong tủ sấy ở nhiệt độ từ 65 đến 70°C và được rửa/trắng bằng etanol nhiều lần trước khi làm khô siêu tới hạn. Aerogel PI được chuyển hóa thành aerogel cacbon bằng cách nhiệt phân ở 1050°C trong 2 giờ trong môi trường trơ (dòng khí nitơ). Không bị ràng buộc bởi lý thuyết, các đặc tính vật lý và cấu trúc của aerogel PI cacbon hóa phụ thuộc vào thời gian trộn tiền chất và lượng Py.

Các đặc tính cấu trúc của bốn aerogel CPI được kiểm tra bằng kỹ thuật hấp phụ giải hấp nitơ được báo cáo trong Bảng 12. Bốn mẫu khác nhau theo thời gian trộn và lượng Py. Mật độ mong muốn được cố định ở mức 0,05g/cc. Điều thú vị là tất cả các mẫu đều cho thấy BET bề mặt tương đối giống nhau, nhưng sự phân bố kích thước lỗ và thể tích lỗ có vẻ bị ảnh hưởng bởi các thông số tổng hợp.

Mẫu ID	Mật độ cuối cùng (g/cc)	Thời gian trộn ¹ (giờ)	Nồng độ pyridin ²	Diện tích bề mặt (m ² /g)	Diện tích vi lỗ (m ² /g)	Thể tích lỗ (cm ³ /g)
--------	-------------------------	-----------------------------------	------------------------------	--------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------

CPI1	0,09	24	1	655	105	5,34
CPI2	0,09	24	2	696	122	4,84
CPI3	0,09	2	1	682	134	1,99
CPI4	0,09	2	2	612	114	1,15

1: thời gian trộn của hai tiền chất

2: lượng pyridin được thêm để gel hóa (g/100 mL dung dịch)

Bảng 12. Đặc tính vật lý và cấu trúc của aerogel CPI khác nhau

Ví dụ 5: Aerogel polyimide cacbon hóa chứa Si

Các hạt Si (30nm) được thêm vào dung dịch axit polyamic ở các nồng độ khác nhau. Quá trình tổng hợp dung dịch giống như được mô tả trong Ví dụ 4. Tuy nhiên, trong hệ composit này (PI/Si), các hạt silic trước tiên được phân tán trong DMAC, ít nhất 2 giờ, trước khi trộn chúng với dung dịch axit polyamic. Để tránh sự lắng của Si, thời gian tạo gel của dung dịch Si/axit polyamic tương đối ngắn (4-6 phút). Vì vậy, 4g hỗn hợp pyridin/100 mL đã được sử dụng để đáp ứng thời gian tạo gel dịch. Trước khi tạo gel, hỗn hợp đã được đúc ở dạng mỏng muốn (ví dụ, màng, nguyên khối hoặc sợi gia cố, v.v.). Gel thu được sau đó được làm lão hóa trong tủ sấy ở 65 đến 70°C và rửa/trắng bằng etanol nhiều lần trước khi làm khô siêu tới hạn.

A. 22-25% silic theo khối lượng trong composit aerogel cacbon polyimide

Mật độ đích của composit được cố định ở mức 0,06g/cc, và tải Si là khoảng 11,88% theo khối lượng, ở bước trùng hợp. Hàm lượng silic được điều chỉnh sau khi nhiệt phân aerogel polyimide ở 1050°C trong 2 giờ, vì lượng hao hụt không ít hơn 50% theo khối lượng được ghi nhận trên tất cả các mẫu. Composit với bốn độ dày khác nhau đã được tạo ra:

MT (composit dày trung bình khoảng 0,3 đến 0,4mm)

T (composit dày khoảng 0,6 đến 0,8mm)

MTC (composit nén dày trung bình khoảng 0,07 đến 0,09mm)

TC (composit nén dày khoảng 0,12 đến 0,16mm)

Các mẫu PI/Si khác nhau được nhiệt phân ở 1050°C trong 2 giờ và thử nghiệm pin. Các đặc tính vật lý của các mẫu được liệt kê trong Bảng 13.

Mẫu ID	Mô tả vật liệu	Khối lượng (g)	l (cm)	L (cm)	Độ dày (mm)	Mật độ (g/cc)
MT1	Compozit dày trung bình (hàm lượng Si khoảng 25,05% theo khối lượng)	0,0058	1,050	1,000	0,29	0,190
MT2		0,0064	1,100	1,100	0,28	0,189
MT3		0,0056	1,100	1,100	0,32	0,145
MT4		0,0069	1,150	1,150	0,29	0,180
MT5		0,0070	1,100	1,100	0,29	0,199
MTC1	Compozit được nén độ dày trung bình (hàm lượng Si khoảng 22,29% theo khối lượng)	0,0073	1,100	1,300	0,06	0,851
MTC2		0,0070	1,200	1,200	0,08	0,608
MTC3		0,0053	1,000	1,150	0,07	0,658
MTC4		0,0070	1,200	1,300	0,08	0,561
MTC5		0,0074	1,200	1,250	0,06	0,822
1T	Compozit dày (hàm lượng Si khoảng 23,45% theo khối lượng)	0,0131	1,000	1,000	0,55	0,238
2T		0,0125	1,100	1,000	0,51	0,223
3T		0,0129	1,000	1,100	0,46	0,255
4T		0,0125	1,100	1,100	0,46	0,225
5T		0,0111	1,100	1,000	0,46	0,219
2TC	Compozit dày được nén (hàm lượng Si khoảng 21,89% theo khối lượng)	0,0159	1,400	1,200	0,21	0,451
3TC		0,0139	1,300	1,300	0,34	0,242
4TC		0,0123	1,200	1,200	0,28	0,305

Bảng 13. Tính chất vật lý của compozit C/SI khác nhau

Hình ảnh SEM của compozit được nhiệt phân (vật liệu MT) được pha với khoảng 25% Si có thể thấy trong FIG. 23. Hình ảnh SEM cho thấy một số sự kết tụ của các dây nano Si và silic, ở độ phóng đại cao, được nhúng trong mạng lưới cacbon.

Công suất chu kỳ của các mẫu MTC5 và MT5, dựa trên hàm lượng Si và diện cực, được thể hiện trong các FIG. 25A-25B. Việc vận hành theo chu kỳ được thực hiện lên đến 400 chu kỳ đối với MTC5 (aerogel CPI nén) và lên đến 150 chu kỳ đối với MT5 (aerogel CPI không nén). Hai mẫu cho thấy sự biểu hiện khác nhau. MTC5 đã chứng

minh công suất phóng điện tương đối ổn định lên đến 200 chu kỳ, sau đó là giảm công suất có thể là do điện cực lá trong thử nghiệm pin nửa tế bào, như đã thảo luận ở trên.

B. 39% silic theo khối lượng trong composít aerogel polyimít cacbon

Trong vòng tổng hợp tiếp theo, hàm lượng Si được tăng lên 39% theo khối lượng, mong muốn giảm hao phí công suất trong lần phóng điện đầu tiên. Gel polyimít được tạo ra ở mật độ đích là 0,05g/cc. Dung dịch axit polyamic được điều chế trong 16 giờ bằng cách trộn các tiền chất PMDA và PDA, trong DMAC. Bột silic được phân tán riêng trong DMAC trong 2 giờ, và sau đó được thêm vào dung dịch axit polyamic trước khi thêm pyridin. Sau khi bổ sung pyridin, composít được tạo ra giữa các tấm Teflon bằng cách sử dụng tấm ngăn 500 micromet. Các composít aerogel được nén và sau đó bị nhiệt phân trong 2 giờ ở 1050°C. Hàm lượng silic là 39% theo khối lượng trên tổng chất rắn.

Các đặc tính của composít nén (PISi1NC(C)) và không nén (PISi7NC) được thử nghiệm trong pin nửa tế bào được thể hiện trong Bảng 14.

Mẫu ID	Mô tả vật liệu	Khối lượng (g)	l (cm)	L (cm)	Độ dày (mm)	Mật độ (g/cc)
PISi1NC(C)	Aerogel CPI/Si được nén (hàm lượng Si khoảng 39% theo khối lượng)	0,0086	1,216	1,311	0,14	0,385
PISi7NC	Aerogel CPI/Si bị nén (hàm lượng Si khoảng 39% theo khối lượng)	0,0082	1,058	1,071	0,43	0,168

Bảng 14. Tính chất vật lý của composít C/Si (khoảng 39% Si theo khối lượng)

Các FIG. 26A đến 26B minh họa công suất phóng điện như một hàm số của việc vận hành theo chu kỳ cực dương được làm bằng hai vật liệu được báo cáo trong Bảng 14. Sự cải thiện rõ ràng về công suất phóng điện dựa trên cực dương là đáng chú ý khi hàm lượng silic tăng từ 25% theo khối lượng (các vật liệu trước, tức là MT5 và MTC5) đến 39% theo khối lượng.

Ví dụ 6: Aerogel C/Si được gia cố bằng sợi

Ba chất gia cố sợi cacbon khác nhau với mật độ diện tích khác nhau (2, 4 và 10g/m²) đã được thử nghiệm làm chất gia cố cho aerogel C/Si. Quá trình tổng hợp và xử lý các aerogel PI/Si cũng giống như mô tả ở trên, với một ngoại lệ. Trong bước tạo gel, hỗn hợp được đúc thành sợi. Sau khi làm khô siêu tới hạn, composít PI/Si được gia cố bằng sợi cacbon được cắt thành các mẫu hình tròn 15mm (đường kính trong (ID)) bằng máy cắt khuôn, và bị nhiệt phân ở 1050°C trong 2 giờ. Các FIG. 27 đến 29 thể hiện các đặc tính và hình ảnh hiển vi của các mẫu sợi PI/Si/carbon được carbon hóa.

Sau khi nhiệt phân, các mẫu được gia cố bằng sợi cacbon 2 và 4g/m² có độ co ngót của aerogel cacbon và chất gia cố cao. Các FIG. 28 đến 29 cho thấy lỗ trống cao đặc trưng cho hai vật liệu này là không đặc biệt thích hợp để thử nghiệm pin. Trong FIG. 27, C/Si được gia cố bằng sợi cacbon 10g/m² cho thấy cấu trúc vi mô tốt hơn và không có bằng chứng về khoảng trống. Tuy nhiên, hàm lượng Si thấp (khoảng 21%) và mật độ sợi cao (> 30% theo khối lượng). Hỗn hợp này đã được thử nghiệm về công suất nạp điện và phóng điện trong cùng hệ thống. Công suất chu kỳ của mẫu được thể hiện trên FIG. 27, dựa trên hàm lượng Si và diện cực, được báo cáo trong FIG. 30.

Trong một thí nghiệm khác, sợi xenluloza cũng được thử nghiệm làm chất gia cố cho C/Si. Con đường tổng hợp cũng giống như con đường được sử dụng cho sợi cacbon. Sợi xenluloza chiếm 68% (theo khối lượng) của composít C/Si, mặc dù phần lớn sợi này bị phân hủy sau khi nhiệt phân, do % Si tăng từ 6% lên 24% sau khi nhiệt phân. Các đặc tính vật lý của C/Si được gia cố bằng sợi xenluloza được báo cáo trong Bảng 15.

Si (%) trong PI	PI + Si (%)	Sợi xenluloza (%)	Si (%) trong hệ thống	Mật độ (g/cc)
19%	32%	68%	6%	0,103
		Sau 2 giờ ở 1050°C	24%	0,206

Bảng 15. Tính chất vật lý và chế phẩm C/Si được gia cố với sợi xenluloza

Công suất chu kỳ của C/Si được gia cố bằng sợi xenluloza, dựa trên hàm lượng Si và diện cực được báo cáo trong FIG. 31. Hiệu suất của vật liệu này tương tự như đã thấy với C/Si được gia cố bằng sợi cacbon.

Ví dụ 7: Cải thiện sự phân tán silic trong aerogel PI

Compozit PI và gel nguyên khối chứa 47% silic, với mật độ mong muốn là 0,05g/cc, đã được tạo ra. Lộ trình để silic phân tán tốt hơn trong mạng lưới polyimide đã được thực hiện, để tránh kết tụ. Silic được phân tán và trộn với PMDA và PDA, ngay từ khi bắt đầu tổng hợp dung dịch. Dung dịch axit polyamic và silic được trộn trong 16 giờ. Axit axetic được thêm vào và trộn với dung dịch trong 4 giờ. Quá trình gel hóa nhanh (khoảng 4 phút) được đảm bảo bằng cách thêm lượng Py thích hợp vào hỗn hợp polyimide/Si đã được axit hóa. Compozit có độ dày khoảng 200 đến 300 micron, và nguyên khối dày được đúc. Sau khi làm khô siêu tới hạn, compozit aerogel PI/Si được nén và sau đó bị nhiệt phân trong 2 giờ ở 1050°C.

Sau đó, một số mẫu khác nhau (ví dụ, nén, không nén, nguyên khối, v.v.) được phân tích bằng SEM để đánh giá sự phân tán của silic trong mạng lưới cacbon. FIG. 32 cho thấy ba hình ảnh SEM mặt cắt ngang của compozit dày không nén (0,60mm). Ở độ phóng đại thấp (hình bên trái), silic đồng đều và phân bố tốt được thể hiện. Các cụm silic lớn cũng được hiển thị. Ở độ phóng đại cao hơn (hình bên phải), có thể thấy silic mật độ cao đã chìm sâu vào mạng lưới cacbon. FIG. 33 cho thấy ba hình ảnh SEM mặt cắt ngang của compozit mỏng (0,12mm). Các quan sát tương tự cũng được thực hiện, cụ thể là sự phân tán Si tốt và được thâm nhập vào mạng lưới cacbon. Hình ảnh SEM mặt cắt ngang của một nguyên khối (FIG.34) xác nhận rõ ràng các cấu trúc giống nhau được thể hiện trong compozit dày và mỏng.

Các FIG. 35-36 thể hiện so sánh song song của hai compozit C/Si được xử lý khác nhau. Các hình ảnh bên trái (trong cả hai hình) là một nguyên khối và compozit đúc từ dung dịch Si/axit polyamic được trộn trong 16 giờ (tiếp xúc lâu). Các hình bên phải là nguyên khối và compozit được điều chế từ dung dịch Si/axit polyamic trộn trong 4-6 phút (tiếp xúc ngắn). Sự phân bố của silic được quan sát thấy là khác nhau trong hai quá trình. Tiếp xúc lâu đảm bảo sự phân tán Si tốt hơn so với tiếp xúc ngắn.

Thử nghiệm nửa tế bào của compozit C/Si nén và không nén đã được thực hiện. Cả hai mẫu, PISi3 (không nén) và PISi6C (nén), đều có sự phân tán tốt của Si trong mạng lưới aerogel cacbon. Các tính chất vật lý của hai mẫu được báo cáo trong Bảng 16.

ID	% Si trong compozit	Độ dày (mm)	Mật độ (g/cc)	Khối lượng (g)	Chiều dài (cm)	Chiều rộng (cm)
----	---------------------	-------------	---------------	----------------	----------------	-----------------

PISi3	47	0,59	0,226	0,0158	1,072	1,102
PISi6C	47	0,16	0,587	0,0170	1,311	1,380

Bảng 16. Tính chất vật lý của C/Si (được trộn trong 16 giờ) được dùng cho thử nghiệm nửa tế bào

Chu kỳ nạp điện – phóng điện của hai mẫu được thể hiện trong các FIG. 37-38. Các mẫu hoạt động tốt một cách đáng ngạc nhiên, với mẫu nén (PISi6C) cho thấy hiệu suất chu kỳ ổn định.

Ví dụ 8: Chế tạo điện cực tròn C/Si

Trong các ví dụ trước, các điện cực C/Si có dạng hình vuông (khoảng 1 cm^2) và được kiểm tra hiệu suất của pin trong một tế bào điện hóa hình tròn (ID = 15mm). Để có hiệu quả cao hơn và kết quả thử nghiệm đáng tin cậy hơn, cần thử nghiệm điện cực C/Si tròn. Do đó, một lộ trình để tạo ra các điện cực tròn đã được thực hiện bằng cách sử dụng máy cắt khuôn.

Compozit aerogel PI có mật độ mong muốn 0,13 g/cc và được nạp 31,4% Si (bằng cách trộn 16 giờ) đã được tạo ra. Sau khi chiết xuất, mật độ của aerogel cuối cùng được đo là khoảng 0,213g/cc. Sử dụng máy cắt khuôn, compozit aerogel tròn có ID là 15mm đã được tạo ra (xem FIG. 39). Độ dày của các mẫu khoảng 0,43mm. Một số mẫu được nén trước khi nhiệt phân ở 1050°C trong 2 giờ. Các đặc điểm của điện cực tròn bị nhiệt phân như sau:

Giảm khối lượng: khoảng 41%

Mẫu không nén: khoảng 0,261g/cc (ID 1,1cm, dày 0,38mm)

Mẫu nén: khoảng 0,652 g/cc (ID 1,35cm, dày 0,11mm)

Hiệu suất pin nửa tế bào được nén và không nén được thể hiện trong các FIG. 40 đến 41. Công suất của mẫu không nén có vẻ cao hơn mẫu nén, mặc dù mẫu không nén cũng tạo ra công suất không ổn định hơn.

Ví dụ 9. Aerogel PF cacbon hóa được nạp Si

Các aerogel cacbon được làm từ PF cũng được đề xuất theo sáng chế để chế tạo điện cực aerogel C/Si. Đối với hệ thống PF, aerogel có mật độ đích cao ($> 0,7\text{g/cc}$) có thể đạt được thông qua một con đường tổng hợp. Aerogel thu được không cần phải nén. Compozit gel PF mật độ cao được tạo ra như sau. 22g phloroglucinol được hòa tan trong 100 mL etanol, và 44 mL 2-furaldehyt được thêm vào dung dịch phloroglucinol. Dung

dịch thu được được trộn trong 30 phút. Thêm vào hỗn hợp 5% silic theo khối lượng và trộn mạnh trong 30 phút nữa. Hỗn hợp PF có thể được tạo gel bằng bazơ (diamin hoặc triamin) và thời gian tạo gel khoảng từ 20 đến 40 phút, tùy thuộc vào nồng độ của bazơ. Trong trường hợp này và khi có mặt silic, thời gian tạo gel phải ngắn hơn (ít hơn 1 phút) để tránh silic lắng trong quá trình tạo gel. Axit clohidric (HCl) được sử dụng để xúc tác quá trình gel hóa PF với thời gian tạo gel ngắn khoảng 20 giây. Theo đó, 0,012g HCl đậm đặc trên mỗi 100mL hỗn hợp được thêm vào hỗn hợp, trộn trong 20 giây và đúc giữa các tấm Teflon để chế tạo gel. Sau khi làm lão hóa và trao đổi dung môi, composít gel PF được làm khô bằng CO₂ siêu tới hạn. Aerogel PF/Si thu được có các đặc tính sau:

Hai độ dày của composít: khoảng 0,2mm và khoảng 0,1mm

Mật độ cuối cùng aerogel: khoảng 0,7g/cc

Sau đó, nhiệt phân trong khí trơ ở 1050°C/2 giờ, tạo thành aerogel C/Si có mật độ là 0,77g/cc và % Si đã điều chỉnh là 10% theo khối lượng. Các mẫu cắt sẵn (1 cm²) (xem FIG. 42) đã được tạo ra.

Aerogel C/Si, được thử nghiệm bằng hấp phụ-giải hấp nitơ lỏng, đã phát triển diện tích bề mặt cao 541 m²/g và thể tích lỗ 0,32cc/g. Điều thú vị là, diện tích vi lỗ chiếm 80% tổng diện tích bề mặt, điều này khẳng định cấu trúc dày đặc và nhỏ gọn được thể hiện trong ảnh SEM (xem FIG. 43). Ngoài ra, các mẫu composít aerogel cacbon có chứa Si, trong đó cacbon được tạo ra từ PF, dẫn đến hao phí công suất cao sau chu kỳ đầu tiên và công suất toàn phần rất thấp (xem FIG. 44). Các kết quả này làm nổi bật bản chất độc đáo của Si để hoạt động tốt hơn trong hình thái sợi, chẳng hạn như được nhận thấy trong các aerogel cacbon/carbon dạng sợi nano có nguồn gốc từ polyimide.

Ví dụ 10: Phân tích kiểm tra độ lõm nano như là phép đo độ bền cơ học

Nhiều mẫu composít CPI được tạo ra bằng cách sử dụng các phương pháp được mô tả ở trên, trong đó các biến số trong mẫu bao gồm hàm lượng và mật độ silic. Mô đun Young của mỗi mẫu được đo bằng phương pháp kiểm tra độ lõm nano, phương pháp này kiểm tra độ cứng của vật liệu. Cụ thể hơn, hai mươi (20) vết lõm đã chạy trên bề mặt mẫu. Khoảng từ 8 đến 10 vết lõm đã được chọn để thu được dữ liệu trung bình cũng như độ lệch chuẩn cho từng đặc tính cơ học. Các vị trí vết lõm được chọn dưới kính hiển vi, nơi các bề mặt tương đối sạch và nhẵn và không có nhiều đặc điểm bề mặt, do đó cung cấp dữ liệu đáng tin cậy hơn. Tải trọng tối đa 50mN được chọn cho các mẫu 1 và 2 vì chúng mềm hơn các mẫu khác. Tải trọng lõm 300mN được sử dụng cho các

mẫu 3 đến 7. Kết quả và các đặc tính khác được thể hiện trong Bảng 18. FIG. 45 mô tả mô đun như một hàm số của mật độ, và FIG. 46 mô tả mô đun như một hàm số của mật độ.

Số thứ tự	%Si/ (C+Si)	%Si/ (PI+Si)	Td (g/cc)	Mật độ (g/cc)	Modun Young (GPa)
1	66	60,5	0,05	0,644	$0,279 \pm 0,022$
2	66	60,5	0,05	0,608	$0,504 \pm 0,038$
3	45	27,3	0,05	0,605	$4,049 \pm 0,317$
4	45	27,3	0,05	0,480	$2,911 \pm 0,428$
5	64	49,6	0,08	0,739	$1,735 \pm 0,173$
6	64	49,6	0,08	0,658	$3,381 \pm 0,168$
7	45	27,3	0,05	0,771	$8,218 \pm 0,657$
8	45	27,3	0,05	0,306	$0,883 \pm 0,053$

Bảng 18. Tính chất vật lý của mẫu CPI được thử nghiệm với phương pháp kiểm tra độ lõm nano

Ví dụ 11: Hạt nhỏ CPI pha 45% silic

Hạt nhỏ gel PI được tạo ra ở mật độ đích là 0,10g/cc. Tiền chất PMDA và PDA được trộn trong dung môi DMAC ở nhiệt độ phòng trong 3 giờ. Sau đó, AA được thêm vào và trộn với dung dịch trong 2 giờ. Bột silic có kích thước hạt 30nm được khuấy riêng bằng sóng âm trong 1 phút trong dung môi DMAC, và được thêm vào hỗn hợp 5 phút trước khi bổ sung chất xúc tác pyridin. Silic được thêm vào với tỷ lệ khoảng 24% trên tổng chất rắn. Hỗn hợp pha được xúc tác bằng cách sử dụng tỷ lệ mol của Py so với PMDA là 3,2. Trước khi gel hóa, sol xúc tác chứa các hạt silic được đổ vào một thùng chứa dầu silicon đã được khuấy trộn làm môi trường phân tán (với tỷ lệ thể tích là 10: 1 dầu silicon: sol xúc tác). Các hạt nhỏ PI đã tạo gel được phân tách từ dầu silicon bằng cách lọc, sau đó được rửa sạch bằng cách sử dụng etanol và sau đó được làm khô bằng cách chiết xuất CO₂ siêu tới hạn. Các hạt nhỏ composit aerogel-silic PI sau đó được

nhệt phân trong 2 giờ ở 1050°C để tạo thành hạt composit silic CPI, có mật độ gồ là $0,7\text{g/cc}$ và $D50 = 15\mu\text{m}$.

Ví dụ 12: Điện cực được điều chế từ hạt nhỏ CPI

Điện cực dương đã được tạo ra bằng cách sử dụng các hạt nhỏ composit silic CPI được tạo ra theo ví dụ 11 trên lá Cu làm bộ góp điện với huyền phù chứa hạt nhỏ composit silic CPI với lượng là 80% theo khối lượng, chất liên kết axit polyacrylic (PAA) với lượng là 10% khối lượng và phụ gia dẫn điện cacbon cứng (C65) với lượng là 10% khối lượng, được trộn trong nước với tổng hàm lượng chất rắn xấp xỉ 36% khối lượng. Huyền phù được đúc lên lá Cu bằng lưới dao bác sĩ. Sau khi làm khô và cán láng, thu được điện cực có tải trọng $3,1\text{mg/cm}^2$ và khối lượng riêng $0,7\text{g/cc}$.

Ví dụ 13: Các phân tử nửa tế bào được chế tạo từ điện cực CPI

Các đơn vị tế bào (tế bào đồng xu 2032) được chế tạo bằng các điện cực composit CPI được tạo ra theo ví dụ 12 với lá اللي làm điện cực đếm và CELGARD 2500 làm bộ tách vi xốp giữa các điện cực. Chất điện phân là 1,0 M LiPF_6 trong etylen cacbonat (EC)/etylmetyl cacbonat (EMC) (tỷ lệ theo khối lượng 3:7) và floetylen cacbonat (FEC) với lượng 5% theo khối lượng. Tất cả các tế bào điện hóa đều được kiểm tra bằng máy thử ARBIN BT2043. Quy trình kiểm tra tế bào điện hóa bao gồm 4 chu kỳ hình thành với tốc độ nạp điện/phóng điện của C/20. Các chu kỳ tiếp theo xảy ra ở các tốc độ khác nhau giữa C/20 và 5C. FIG. 48 cho thấy hiệu suất chu kỳ nửa tế bào của điện cực composit CPI chứa hạt silic với lượng 30% theo khối lượng được tạo ra làm điện cực từ huyền phù chứa hạt composit silic CPI với lượng 80% theo khối lượng, chất liên kết axit polyacrylic (PAA) với lượng 10% theo khối lượng và phụ gia dẫn điện cacbon cứng (C65) với lượng 10% theo khối lượng. Biểu đồ của FIG. 48 cho biết công suất phóng điện (mAh/g dựa trên tổng khối lượng của điện cực) và hiệu suất kết hợp so với số chu kỳ trong 1,0 M LiPF_6 trong etylen cacbonat (EC)/etylmetyl cacbonat (EMC) (tỷ lệ khối lượng 3: 7) và floetylen cacbonat (FEC) với lượng 5% theo khối lượng.

Ví dụ 14: Các phương pháp khác để điều chế aerogel PI

Các ví dụ ở trên được thảo luận theo sáng chế hướng dẫn các phương pháp nhất định để tạo thành aerogel PI. Theo một số phương án nhất định, sáng chế này cũng đề cập đến các phương pháp thay thế để tạo thành aerogel PI. Tập hợp các ví dụ không đầy đủ và không giới hạn về các phương pháp khác như vậy sẽ được thảo luận.

Ví dụ, bằng sáng chế Hoa Kỳ số 6,399,669 của Suzuki và cộng sự hướng dẫn bốn (4) phương pháp có liên quan để tạo thành gel khô PI (aerogel). Trong phương pháp thứ nhất, tiền chất PI được tổng hợp, tiếp theo là sự hình thành imit từ tiền chất PI, kết quả là tạo ra polyimit. Dung dịch PI hoặc chất trương nở được chuẩn bị, và dung dịch/chất trương nở được tạo gel để sản xuất gel ướt PI. Gel ướt này được làm khô, tạo ra gel khô PI (aerogel). Trong phương pháp thứ hai, tiền chất PI được tổng hợp, tiếp theo là điều chế dung dịch tiền chất PI hoặc chất trương nở. Dung dịch/chất trương nở được tạo gel để tạo ra gel ướt tiền chất PI. Sau đó, imit được tạo thành từ tiền chất PI để tạo thành gel ướt PI. Gel ướt này được làm khô, tạo thành gel khô PI (aerogel). Trong phương pháp thứ ba, tiền chất PI được tổng hợp, tiếp theo là chuẩn bị dung dịch tiền chất PI hoặc chất trương nở. Sau đó, imit được tạo thành từ tiền chất PI trong khi gel hóa để tạo ra gel ướt PI. Trong phương pháp thứ ba, tiền chất PI được tổng hợp, tiếp theo là tạo ra dung dịch tiền chất PI hoặc chất trương nở. Dung dịch/chất trương nở được tạo gel để tạo ra gel ướt tiền chất PI. Gel ướt này sau đó được làm khô để tạo ra gel khô tiền chất PI. Sau đó, imit được tạo thành từ gel khô tiền chất PI để tạo thành gel khô PI (aerogel).

Ví dụ khác, Leventis và cộng sự [Polyimide Aerogels by Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP), Chem. Mater. 2011, 23, 8, 2250-2261] thảo luận về sự tạo thành của aerogel PI bằng phương pháp ROMP. Các oligome imit hóa có trọng lượng phân tử thấp được gắn đuôi bằng các nhóm có thể trùng hợp được tạo ra và trộn với chất xúc tác phản ứng trùng hợp (ví dụ, ROMP). Do đó, quá trình trùng hợp được bắt đầu, tạo ra một polyimit liên kết chéo. Polyimit này được tạo gel và làm khô để tạo thành aerogel PI. Leventis và cộng sự [Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 9,745,198; Chidambareswarapattar và cộng sự, One-step room-temperature synthesis of fibrous polyimide aerogels from anhydrides and isocyanates and conversion to isomorphic carbons, J. Mater. Chem., 2010, 20, 9666-9678] cũng hướng dẫn cách tạo thành aerogel PI bằng cách trộn dianhydrit (ví dụ, PMDA) với isoxyanat (ví dụ: 4,4'-diisoxyanatodiphenylmetan hoặc metylen di-p-phenyldiisoxyanat) để tạo thành vật liệu sol-gel. Vật liệu sol-gel này sau đó được làm khô để tạo ra aerogel PI. Leventis và cộng sự [Isocyanate-Derived Organic Aerogels: Polyureas, Polyimides, Polyamides, MRS Proceedings, 1306 (2011), Mrsf10-1306-bb03-01. doi:10.1557/opl.2011.90] cũng đã viết về DESMODUR N 3300A, DESMODUR RE, và MONDUR CD (tất cả nhận từ BAYER CORP.) có thể được dùng như là isoxyanat.

Theo phương pháp khác, Guo và cộng sự [Polyimide Aerogels Cross-Linked through Amine Functionalized Polyoligomeric Silsesquioxane, ACS Appl. Mater. Interfaces 2011, 3, 546–552] đã thảo luận về sự tạo thành của aerogel PI bằng cách phản ứng amino silsesquioxan với các oligome axit polyamic được gắn đuôi với các nhóm anhydrit. Sản phẩm được imit hóa bằng pyridin (mặc dù quá trình imit hóa nhiệt cũng được dự tính) và tạo gel, sau đó sấy khô để thu được aerogel PI. Nguyen và cộng sự [Development of High Temperature, Flexible Polyimide Aerogels, American Chemical Society, proceedings published 2011] thảo luận về việc tạo ra polyimit phân nhánh bằng cách trộn diamin và dianhydrit, và imit hóa, sau đó là phản ứng với hợp chất đa amino (ví dụ, 1,3,5-tris (4-aminophenoxybenzen)). Sản phẩm này sau đó được cho phản ứng với 4,4'-metylendiisoxyanat, và được làm khô để tạo thành aerogel PI-ure.

Theo các phương án khác, Meador và cộng sự [Mechanically Strong, Flexible Polyimide Aerogels Cross-Linked with Aromatic Triamine, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2012, 4 (2), pp 536–544] thảo luận về sản xuất gel PI bằng cách tạo liên kết chéo các oligome axit polyamic mà gắn đuôi nhóm anhydrit, với triamin thơm trong dung dịch, tiếp theo là quá trình imit hóa. Sản phẩm ướt thu được được làm khô để tạo thành aerogel PI. Hơn nữa, Meador và cộng sự [Polyimide Aerogels with Amide Cross-Links: A Low Cost Alternative for Mechanically Strong Polymer Aerogels, ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 1240–1249] thảo luận về sự tạo thành gel PI bằng cách liên kết chéo các oligome gắn đuôi amin có liên kết chéo với 1,3,5-benzentricarbonyl trichlorua. Gel thu được được làm khô để tạo thành aerogel PI.

Trong phương án khác, Pei và cộng sự [Preparation and Characterization of Highly Cross-Linked Polyimide Aerogels Based on Polyimide Containing Trimethoxysilane Side Groups, Langmuir 2014, 30, 13375–13383] tạo ra aerogel PI từ polyimit có chứa các nhóm phụ trimetoxysilan, là sản phẩm ngưng tụ của polyimit có chứa nhóm phụ clorua axit và 3-aminopropyltrimetoxysilan. Gel thu được được làm khô để tạo thành aerogel PI.

Trong phương án bất kỳ trong số các phương án trên, huyền phù của graphen có thể được thêm vào (xem Zhang và cộng sự, Graphene/carbon aerogels derived from graphene crosslinked polyimide as electrode materials for supercapacitors, RSC Adv., 2015, 5, 1301).

Mỗi phương pháp trong số các phương pháp trên có thể dẫn đến aerogel polyimide và sáng chế này đề cập đến phương pháp phù hợp bất kỳ để điều chế aerogel polyimide. Theo một số phương án nhất định của sáng chế, bất kể phương pháp luận nào được sử dụng để sản xuất aerogel PI, aerogel PI tạo thành có thể được nhiệt phân để tạo thành aerogel cacbon nguồn gốc từ PI. Các chất phụ gia, chẳng hạn như silic, cũng có thể được đưa vào, theo một số phương án được thảo luận theo sáng chế.

Tất cả các tài liệu tham khảo được kết hợp ở đây bằng cách tham khảo toàn bộ. Hơn nữa, khi định nghĩa hoặc cách sử dụng một thuật ngữ trong một tài liệu tham khảo, được đưa vào bằng cách viện dẫn ở đây, không nhất quán hoặc trái ngược với định nghĩa của thuật ngữ đó được đề xuất ở đây, thì định nghĩa của thuật ngữ đó được đề xuất theo sáng chế sẽ được áp dụng và định nghĩa của thuật ngữ đó trong tài liệu tham khảo nên được bỏ qua.

Các thuận lợi nêu trên, và các tác dụng được thể hiện rõ ràng từ mô tả ở trên, đã đạt được một cách hiệu quả. Vì một số thay đổi nhất định có thể được thực hiện trong cấu trúc nói trên mà không đi chệch khỏi phạm vi của sáng chế, nên tất cả các vấn đề có trong bản mô tả ở trên hoặc thể hiện trong các bản vẽ kèm theo sẽ được hiểu là minh họa và không là giới hạn.

Cũng cần hiểu rằng các yêu cầu bảo hộ sau đây nhằm mục đích bao gồm tất cả các đặc điểm chung và cụ thể của sáng chế được mô tả ở đây, và tất cả các tuyên bố về phạm vi bảo hộ của sáng chế, về mặt ngôn ngữ, có thể được cho là nằm trung gian.

Tham khảo chéo đến các đơn sáng chế có liên quan

Sáng chế hưởng quyền ưu tiên từ các đơn yêu cầu cấp bằng sáng chế Hoa Kỳ số 16/803,348, được nộp vào ngày 27 tháng 2 năm 2020 và đơn yêu cầu cấp bằng sáng chế tạm thời Hoa Kỳ số 62/811,230 được nộp vào ngày 27 tháng 2 năm 2019, mỗi đơn trong số các đơn này được kết hợp ở đây bằng cách tham khảo, với định nghĩa của thuật ngữ bất kỳ trong phạm vi của sáng chế này.

YÊU CẦU BẢO HỘ

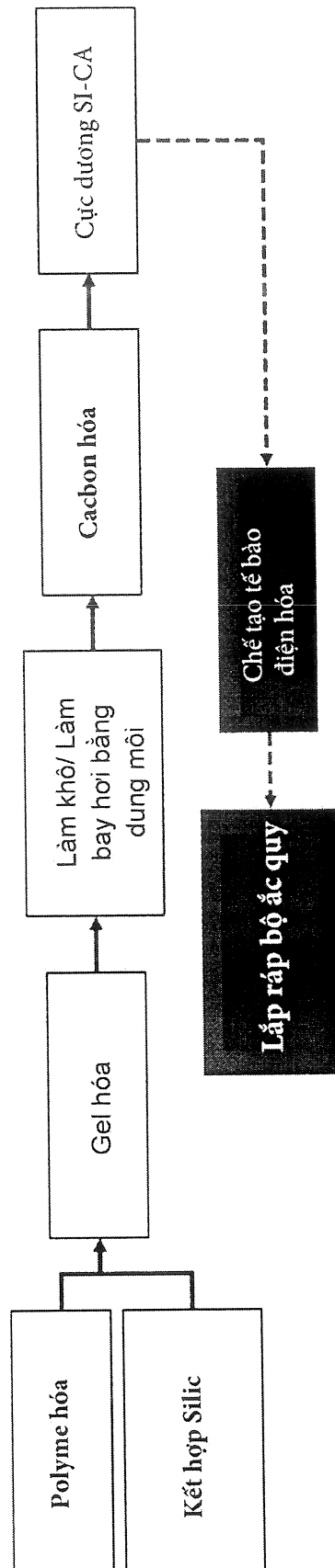
1. Chế phẩm cacbon bao gồm:

vật liệu cacbon bao gồm hình thái sợi, hình thái sợi bao gồm nhiều thanh chống cacbon liên kết với nhau, trong đó các thanh chống cacbon liên kết với nhau xác định nhiều lỗ; và

vật liệu nền silic, trong đó chế phẩm cacbon bao gồm vật liệu nền silic với lượng lớn hơn khoảng 10% theo khối lượng, và trong đó vật liệu cacbon được đặc trưng bởi mô đun Young ít nhất là khoảng 0,2GPa và mật độ nhỏ hơn 0,1g/cm³.

2. Chế phẩm cacbon theo điểm 1, trong đó vật liệu cacbon có độ dẫn điện ít nhất là khoảng 10S/cm.
3. Chế phẩm cacbon theo điểm 1, trong đó vật liệu cacbon bao gồm aerogel cacbon.
4. Chế phẩm cacbon theo điểm 3, trong đó vật liệu cacbon bao gồm aerogel cacbon có nguồn gốc từ polyimide.
5. Chế phẩm cacbon theo điểm 1, trong đó vật liệu cacbon chứa nitơ dư với lượng ít nhất khoảng 4% theo khối lượng.
6. Chế phẩm cacbon theo điểm 1, trong đó chế phẩm cacbon ở dạng nguyên khối.
7. Chế phẩm cacbon theo điểm 6, trong đó chế phẩm cacbon nguyên khối không có chất liên kết.
8. Chế phẩm cacbon theo điểm 7, trong đó chế phẩm cacbon nguyên khối có độ dày từ khoảng 10 micromet đến khoảng 500 micromet.
9. Chế phẩm cacbon theo điểm 1, trong chế phẩm cacbon ở dạng hạt.
10. Chế phẩm cacbon theo điểm 9, trong đó chế phẩm cacbon dạng hạt có đường kính từ khoảng 1 micromet đến khoảng 50 micromet.
11. Chế phẩm cacbon theo điểm 1, trong đó vật liệu nền silic có mặt ít nhất một phần trong một lỗ của nhiều lỗ của vật liệu cacbon.
12. Chế phẩm cacbon theo điểm 1, trong đó vật liệu cacbon bao gồm silic với lượng khoảng từ 25% đến 65% theo khối lượng của vật liệu cacbon.
13. Chế phẩm cacbon theo điểm 1, trong đó chế phẩm cacbon có công suất ít nhất là khoảng 800 mAh/g.
14. Điện cực bao gồm chế phẩm cacbon theo điểm 1.
15. Thiết bị lưu trữ năng lượng bao gồm chế phẩm cacbon theo điểm 1.

16. Thiết bị lưu trữ năng lượng theo điểm 15, trong đó thiết bị lưu trữ năng lượng là pin ion liti.

*FIG. 1*

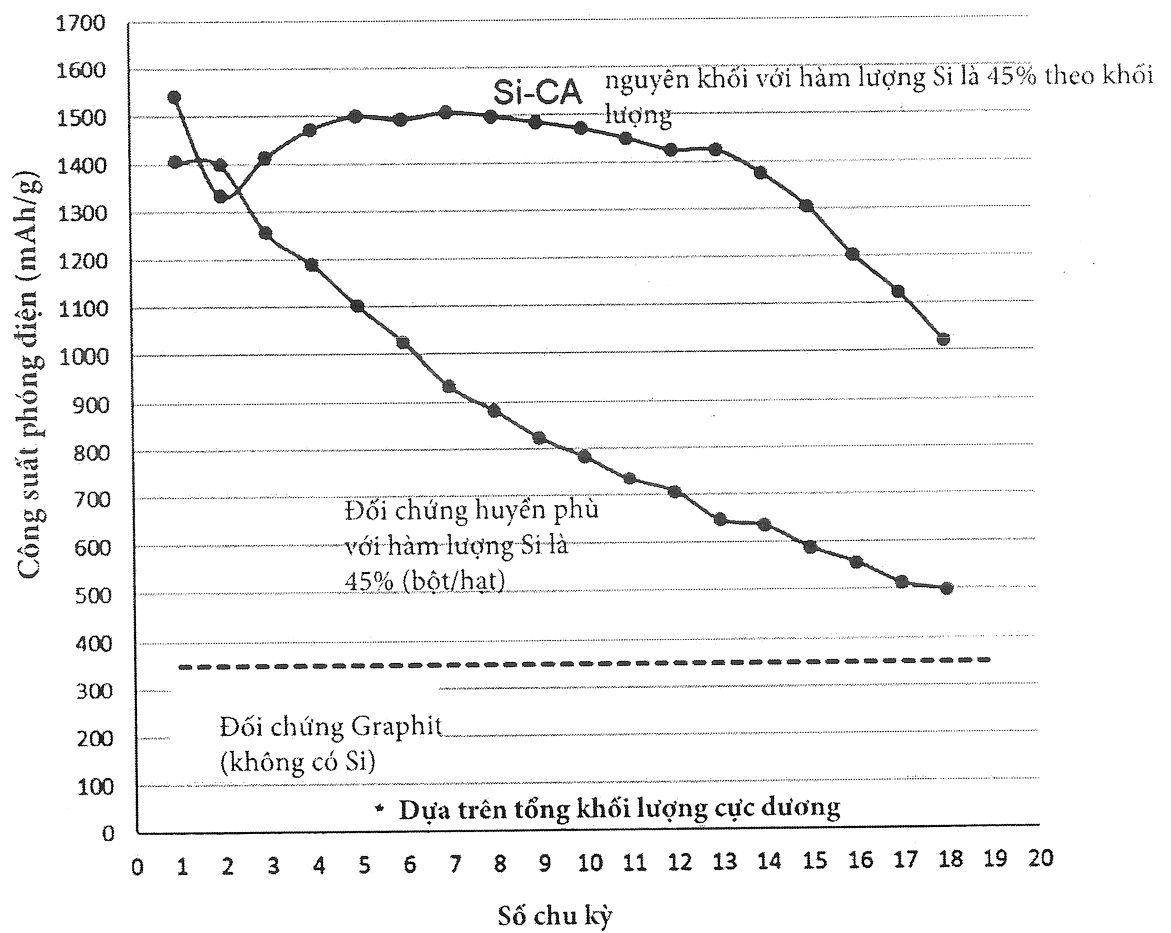


FIG. 2

3 / 64

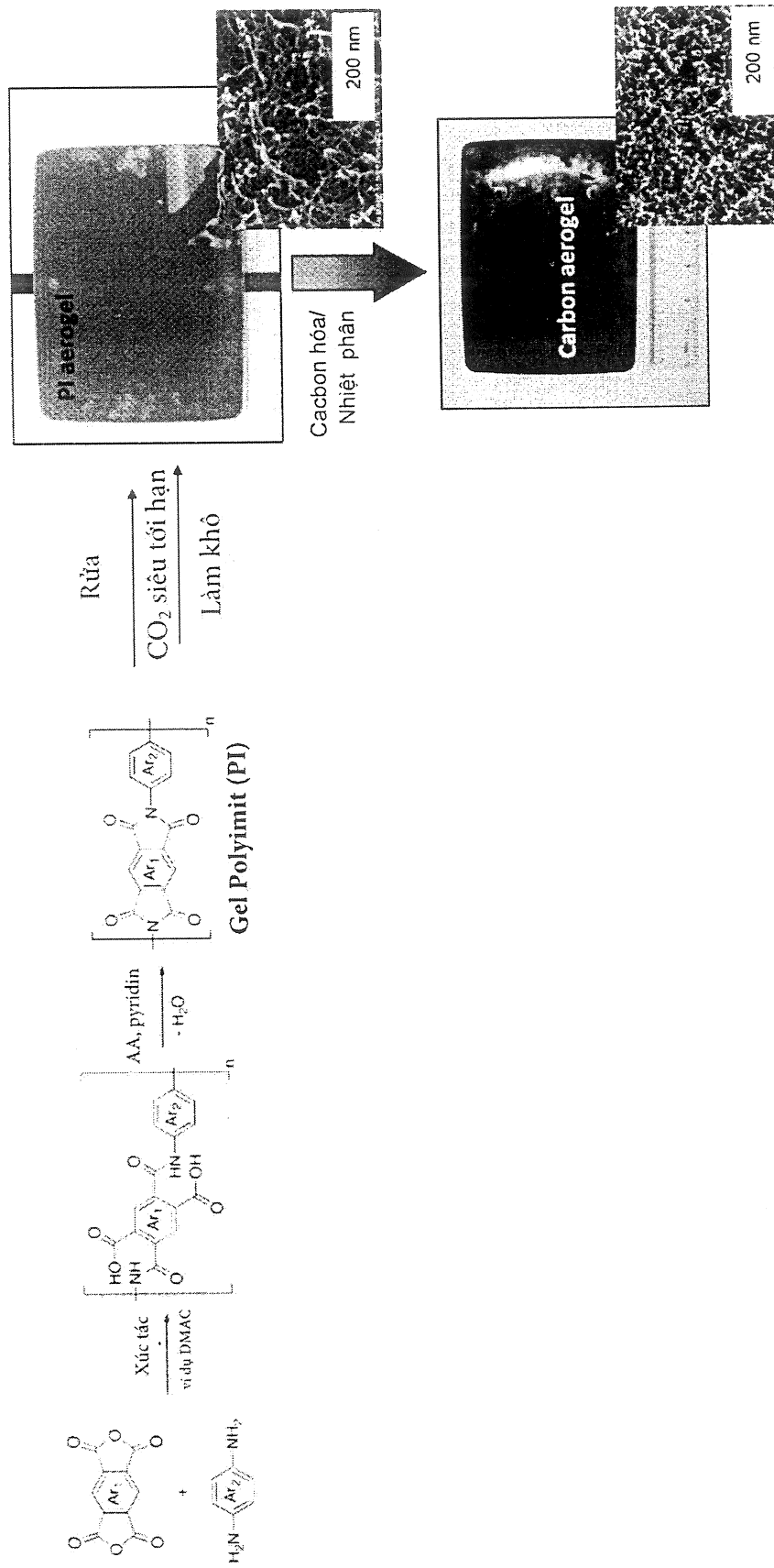
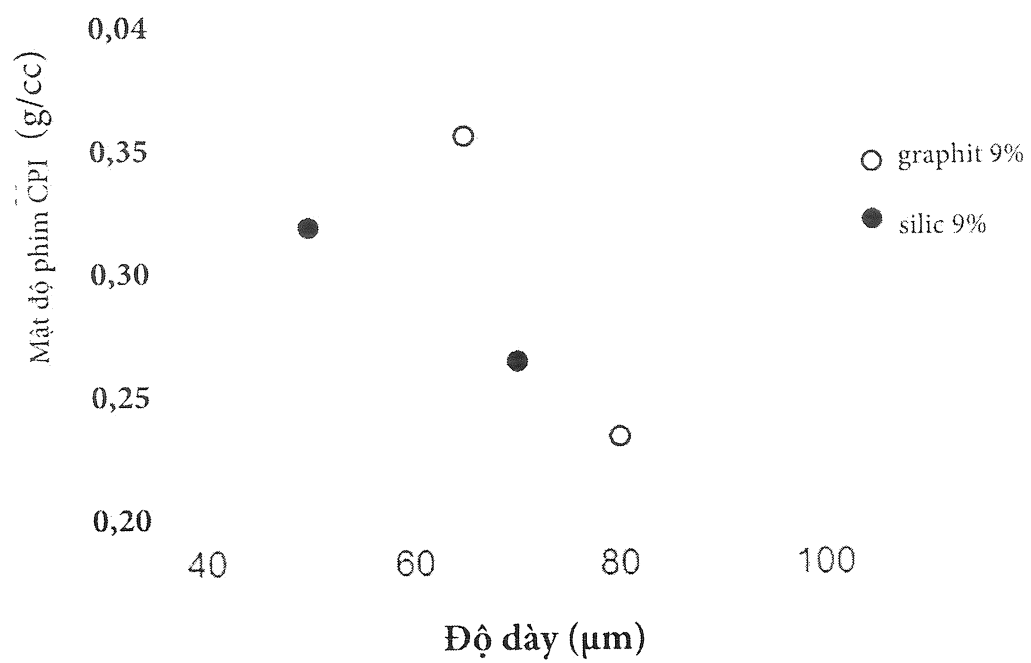
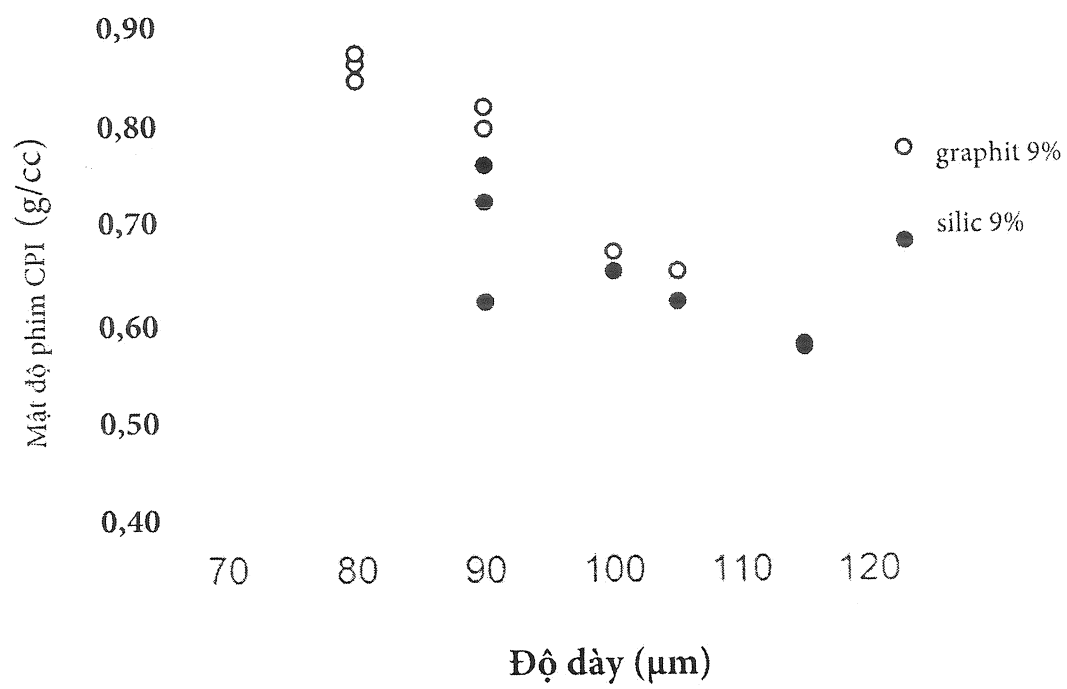
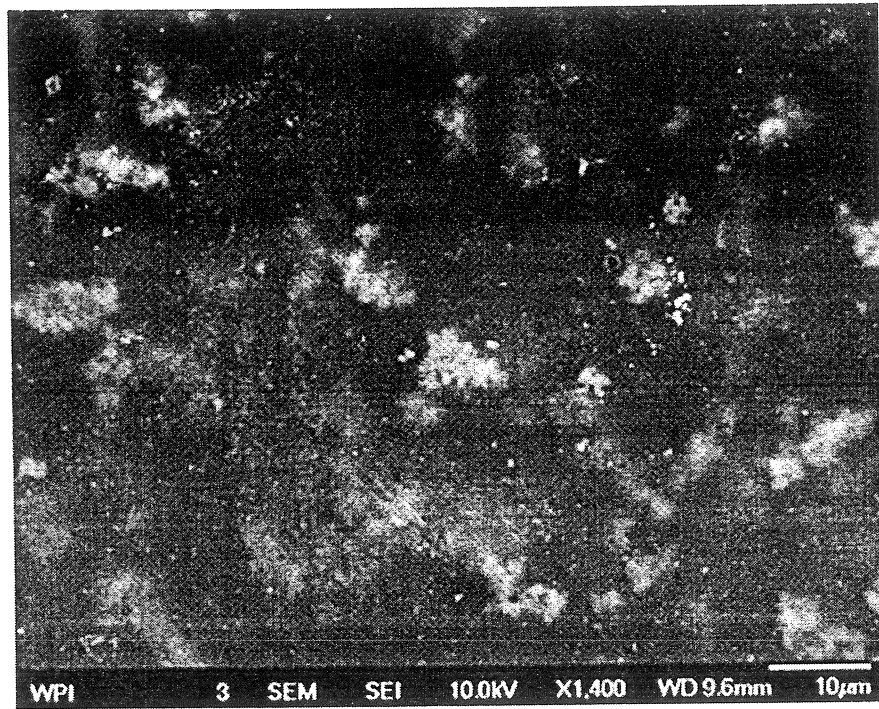
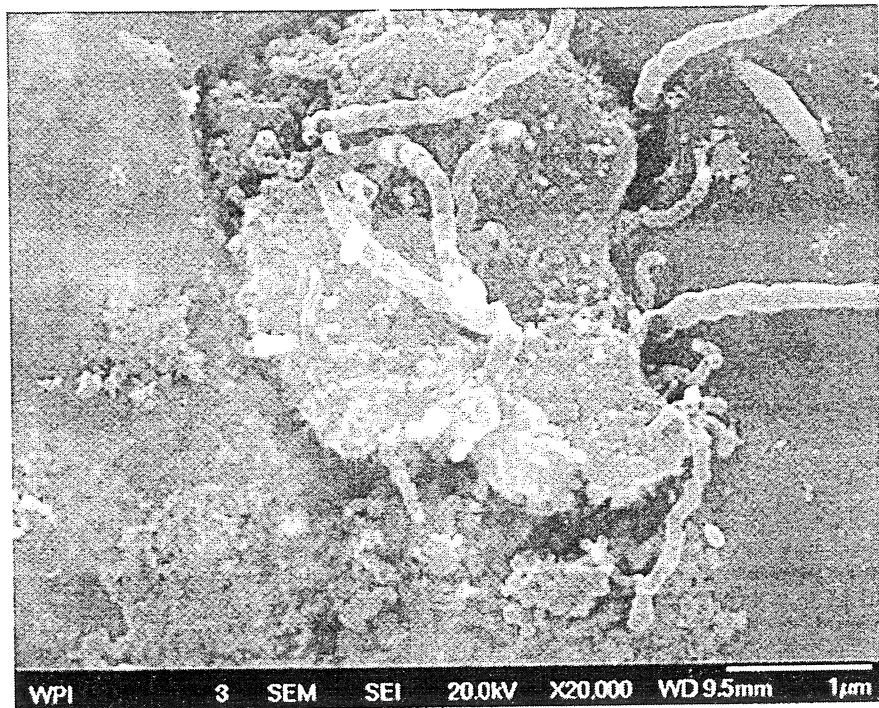


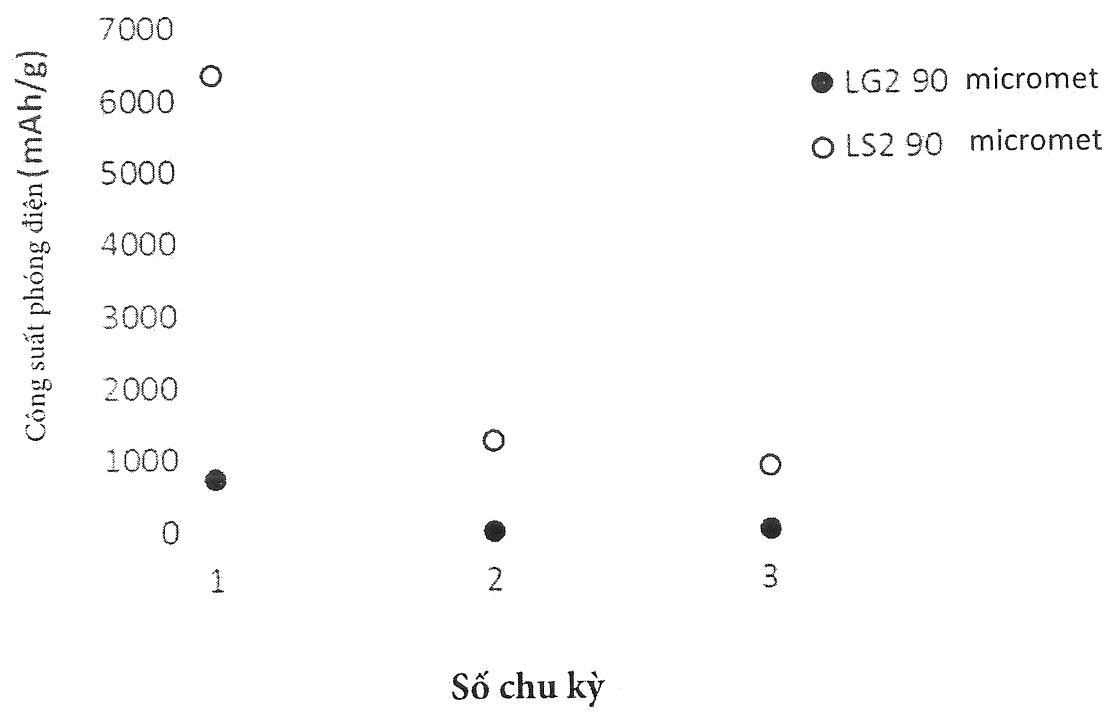
FIG. 3

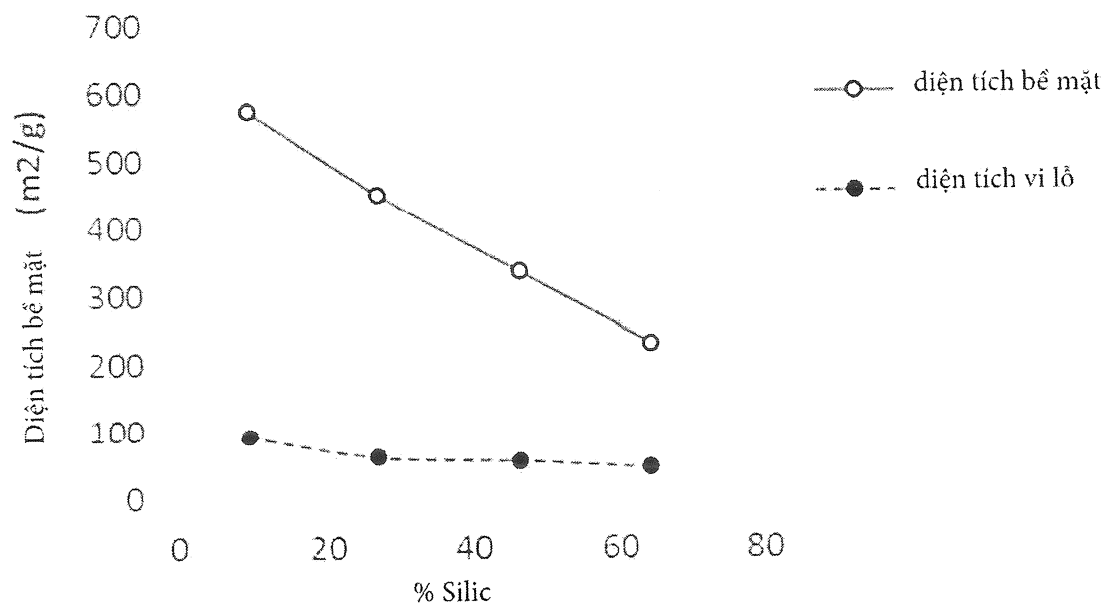
**FIG. 4**

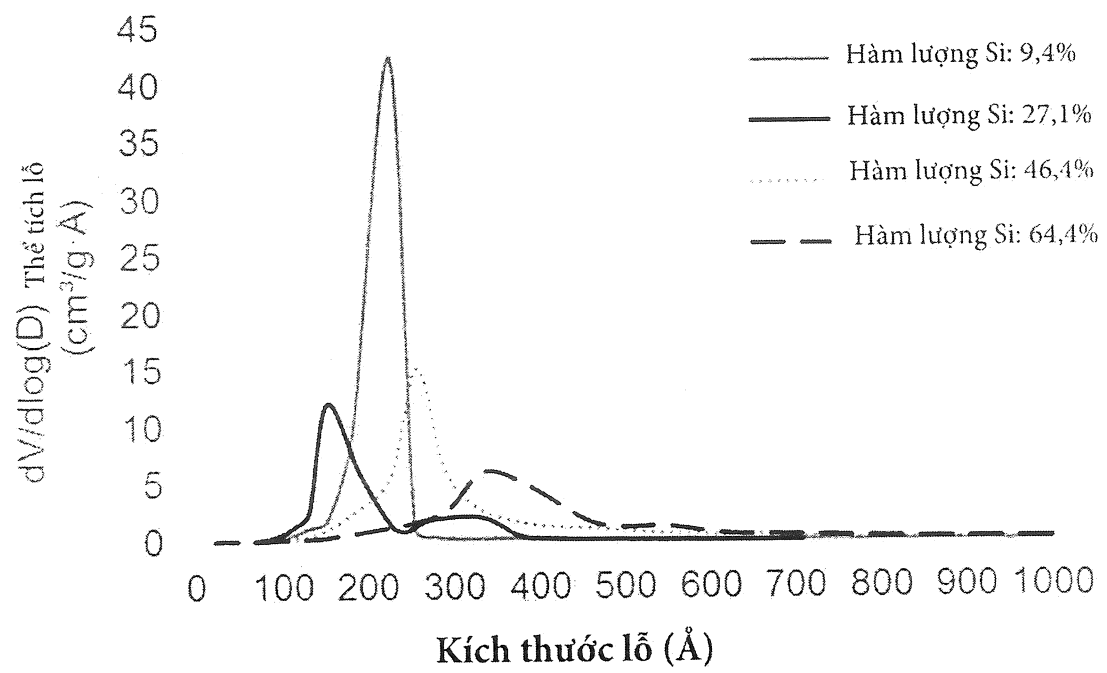
*FIG. 5*

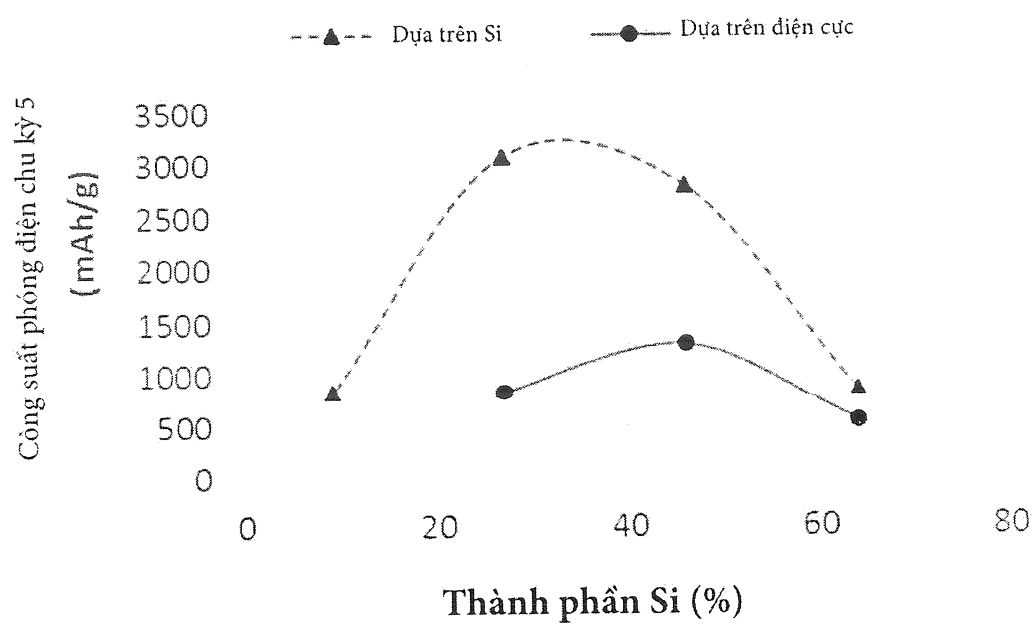
6 / 64

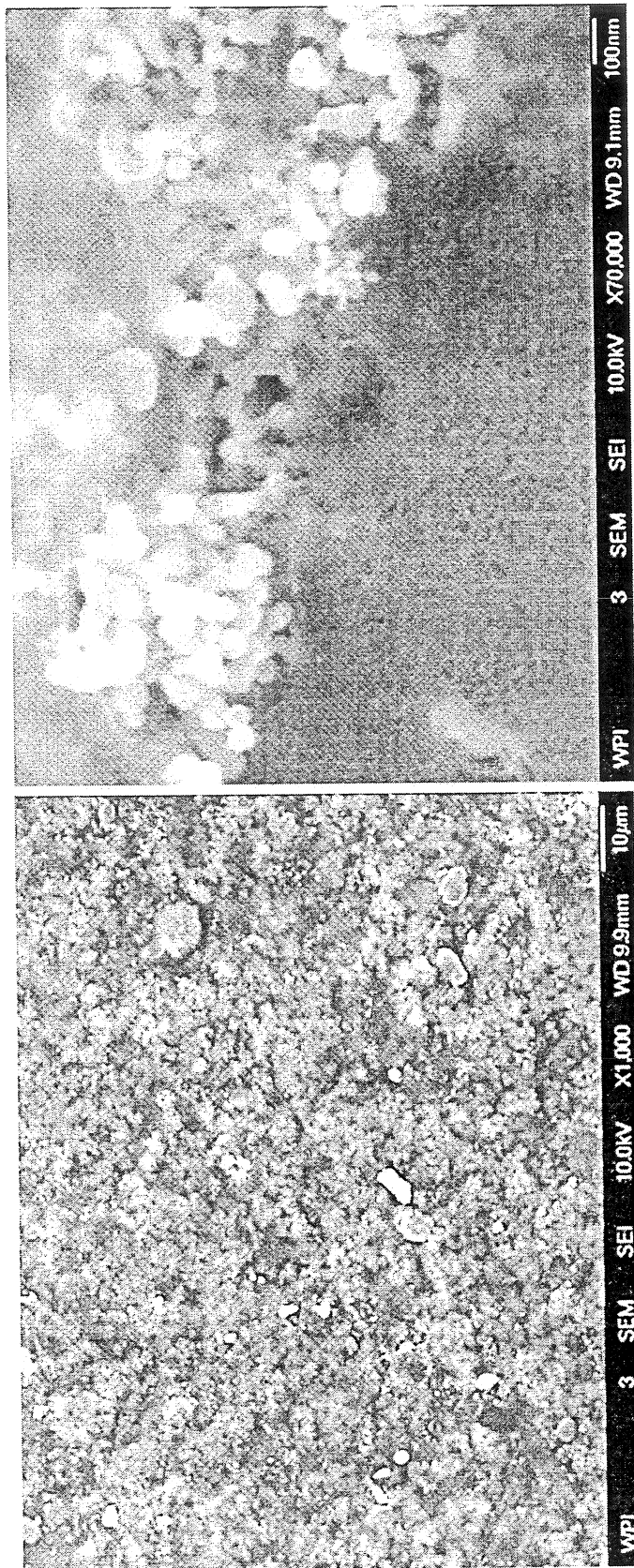
*FIG. 6A**FIG. 6B*

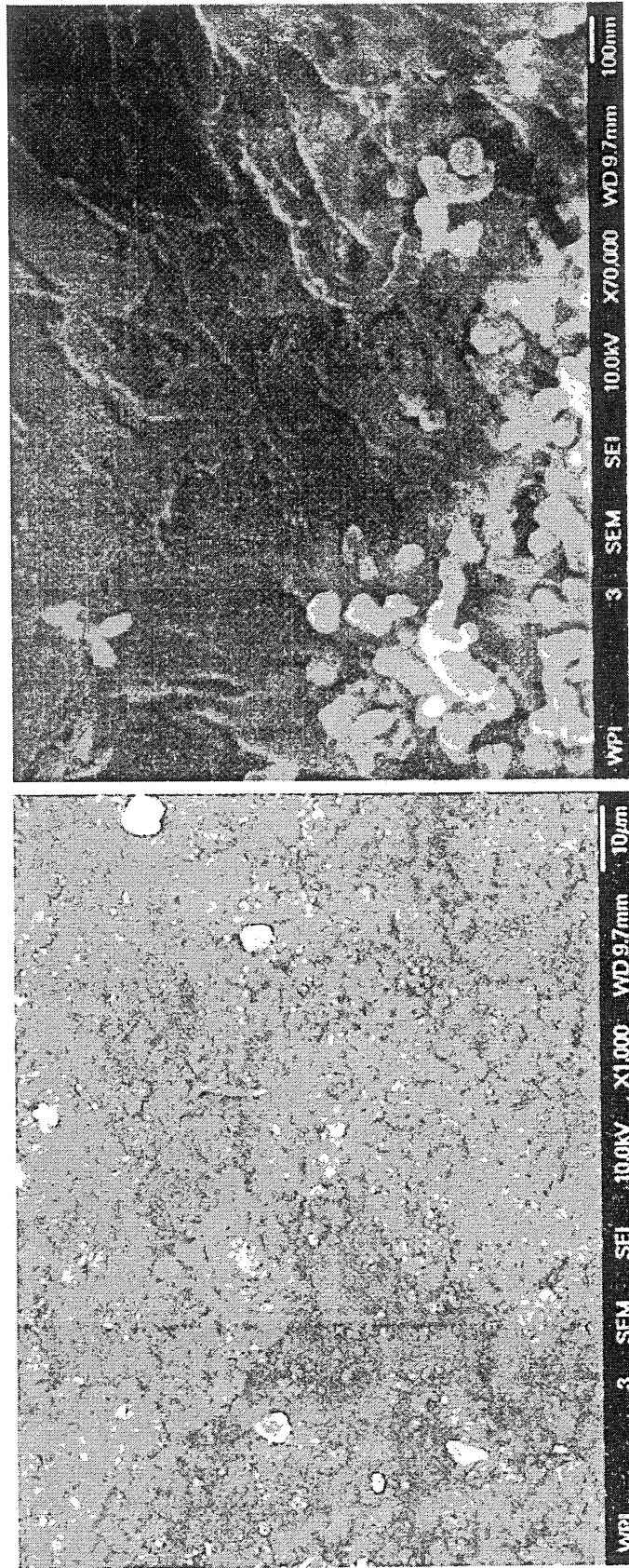
**FIG. 7**

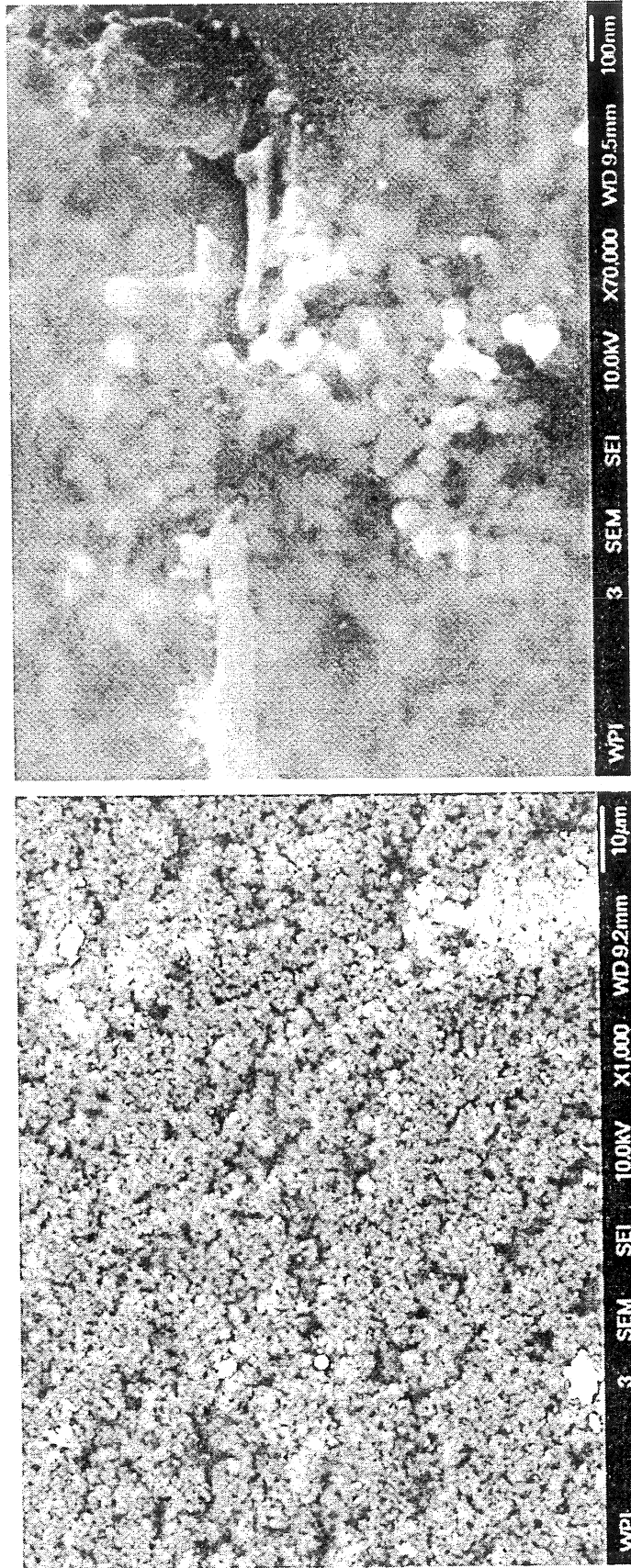
**FIG. 8**

**FIG. 9**

**FIG. 10**

*FIG. 11A*

*FIG. 11B*

*FIG. 11C*

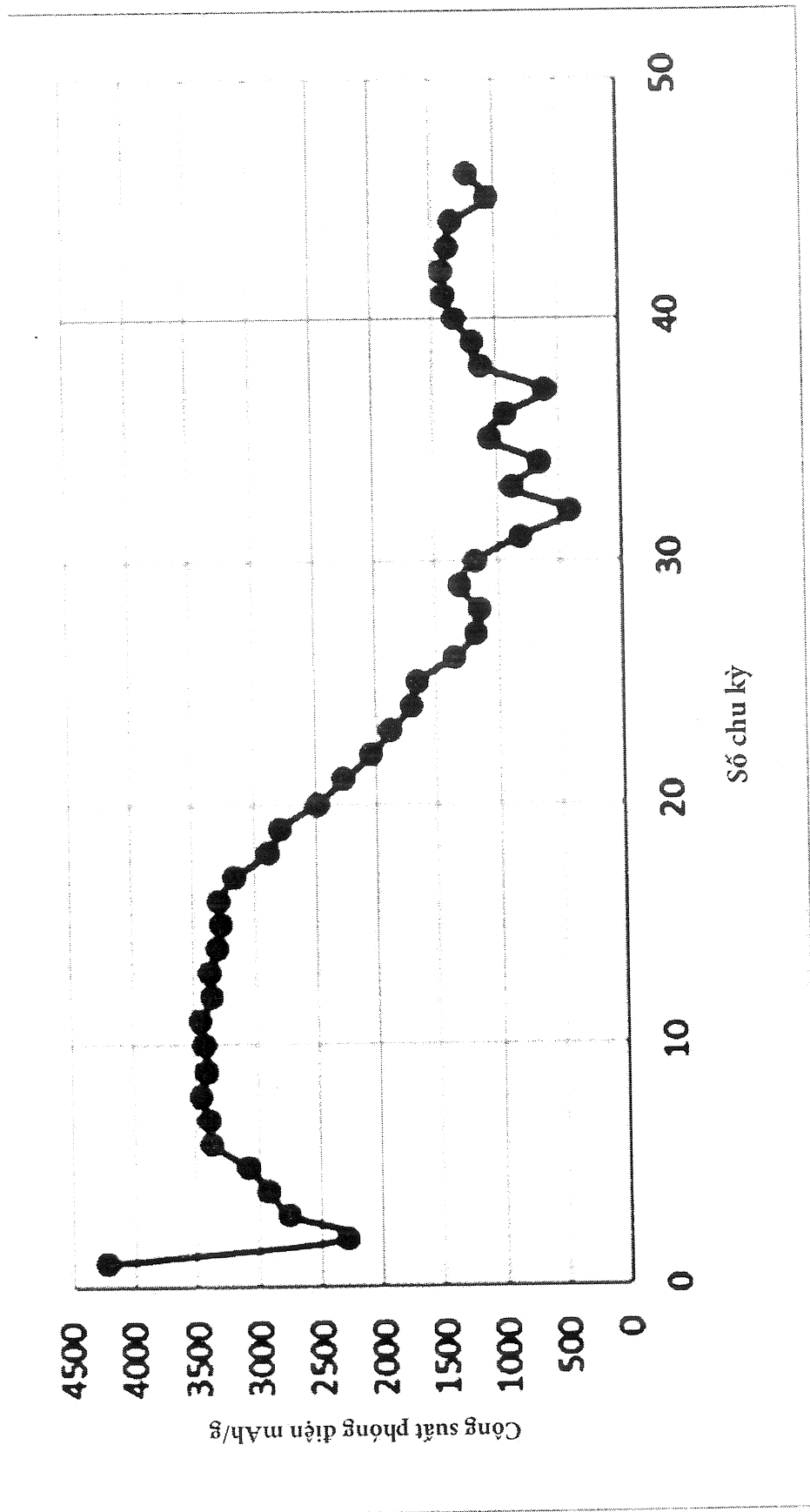


FIG. 12A

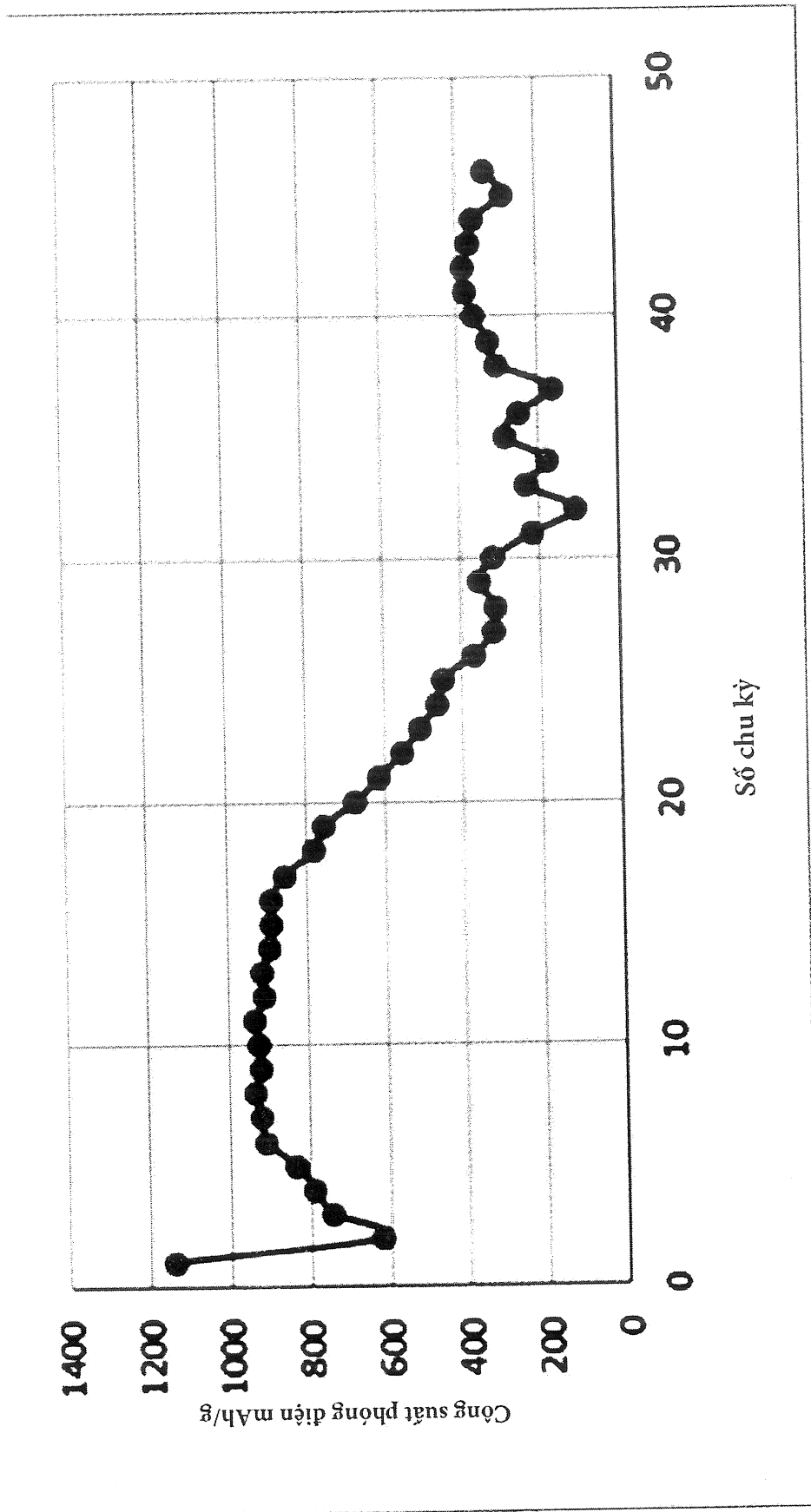


FIG. 12B

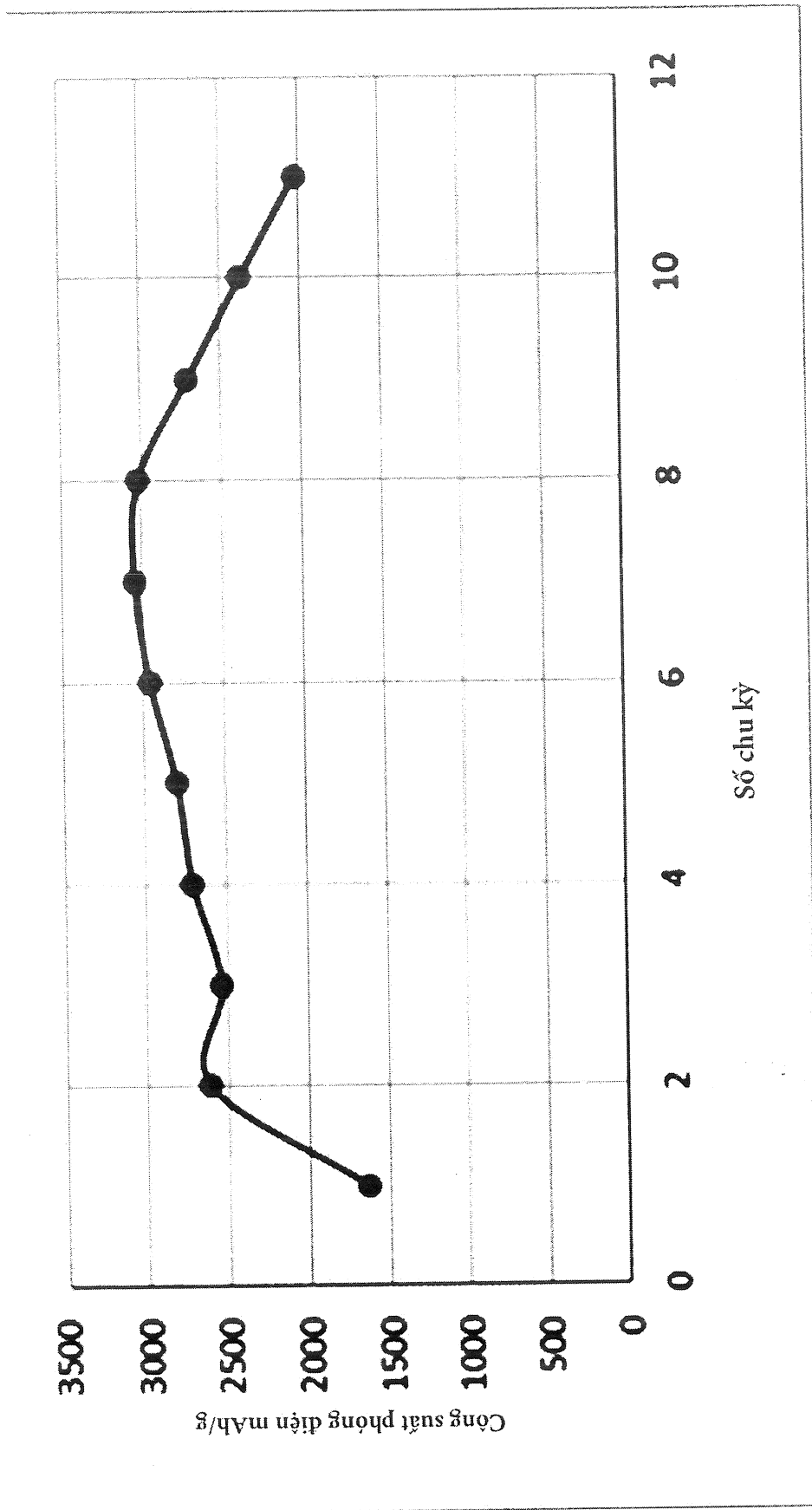


FIG. 12C

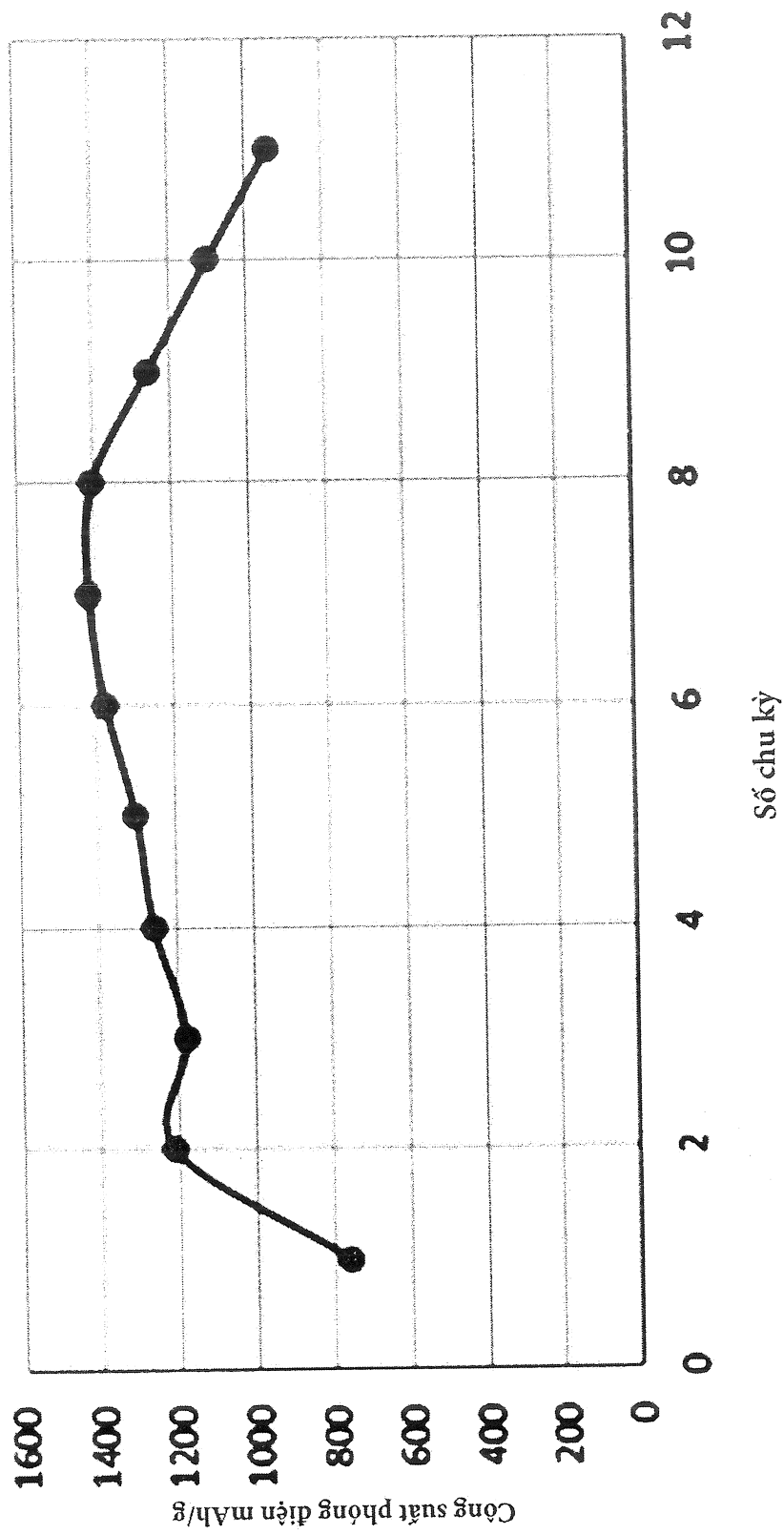


FIG. 12D

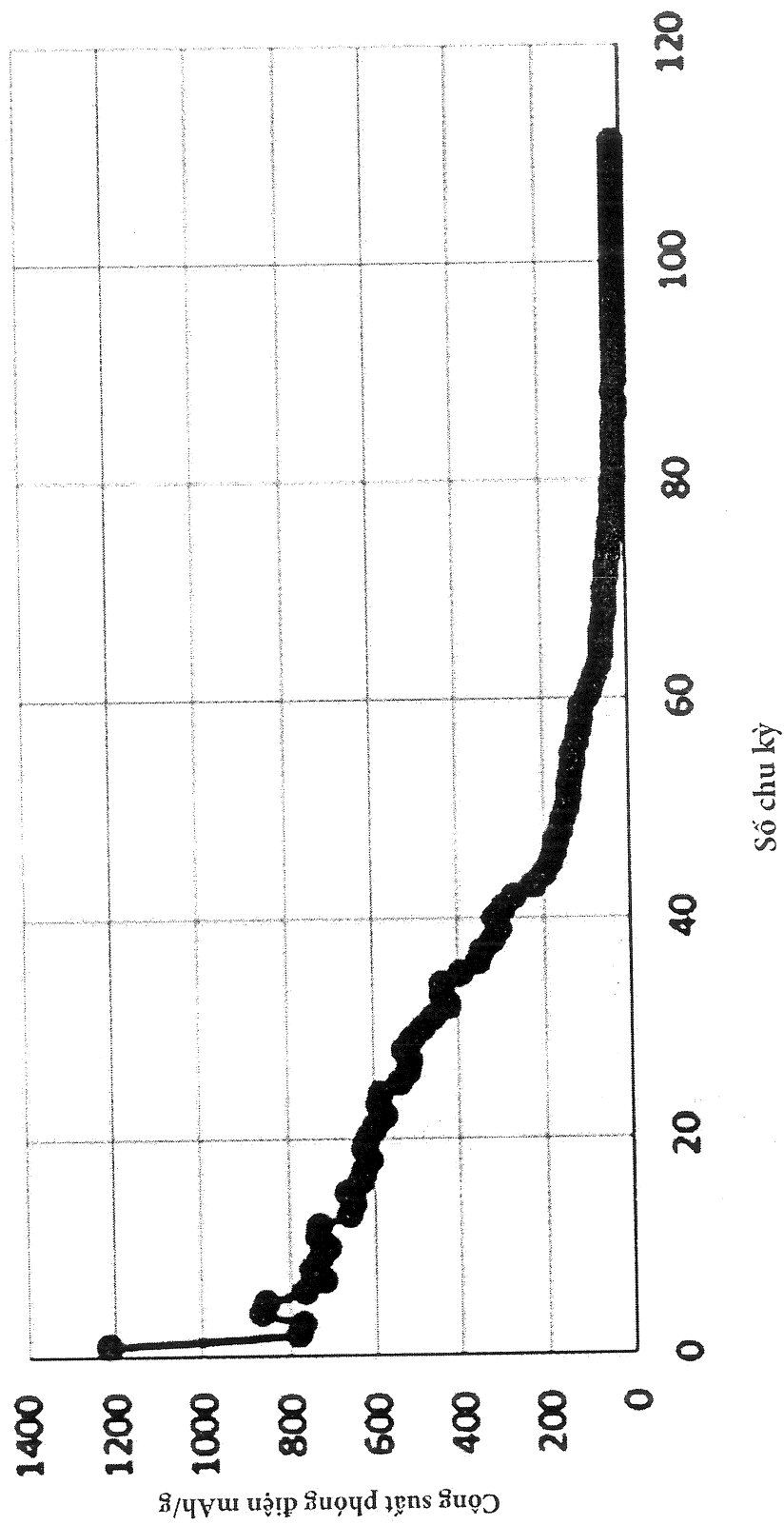


FIG. 12E

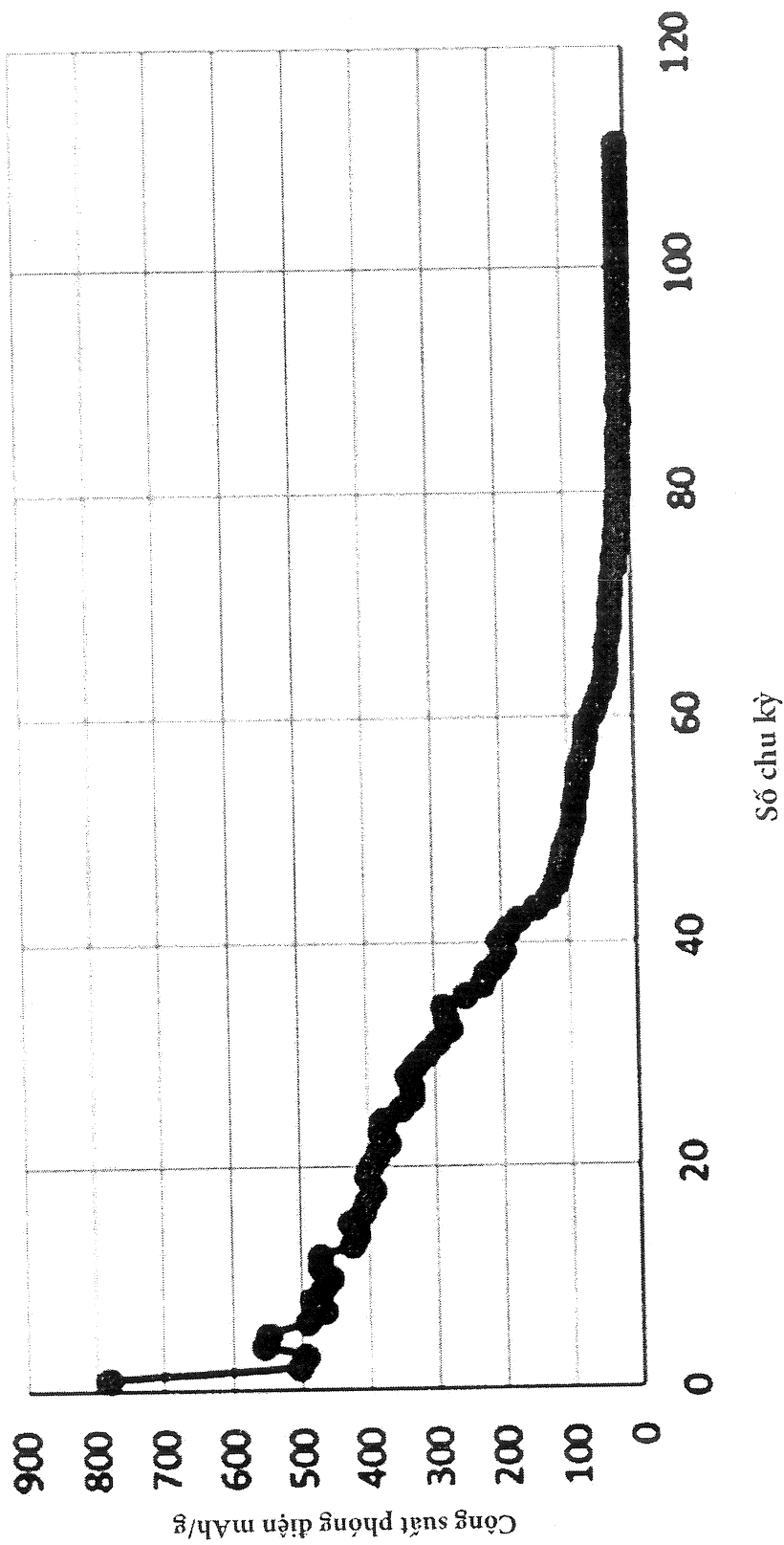
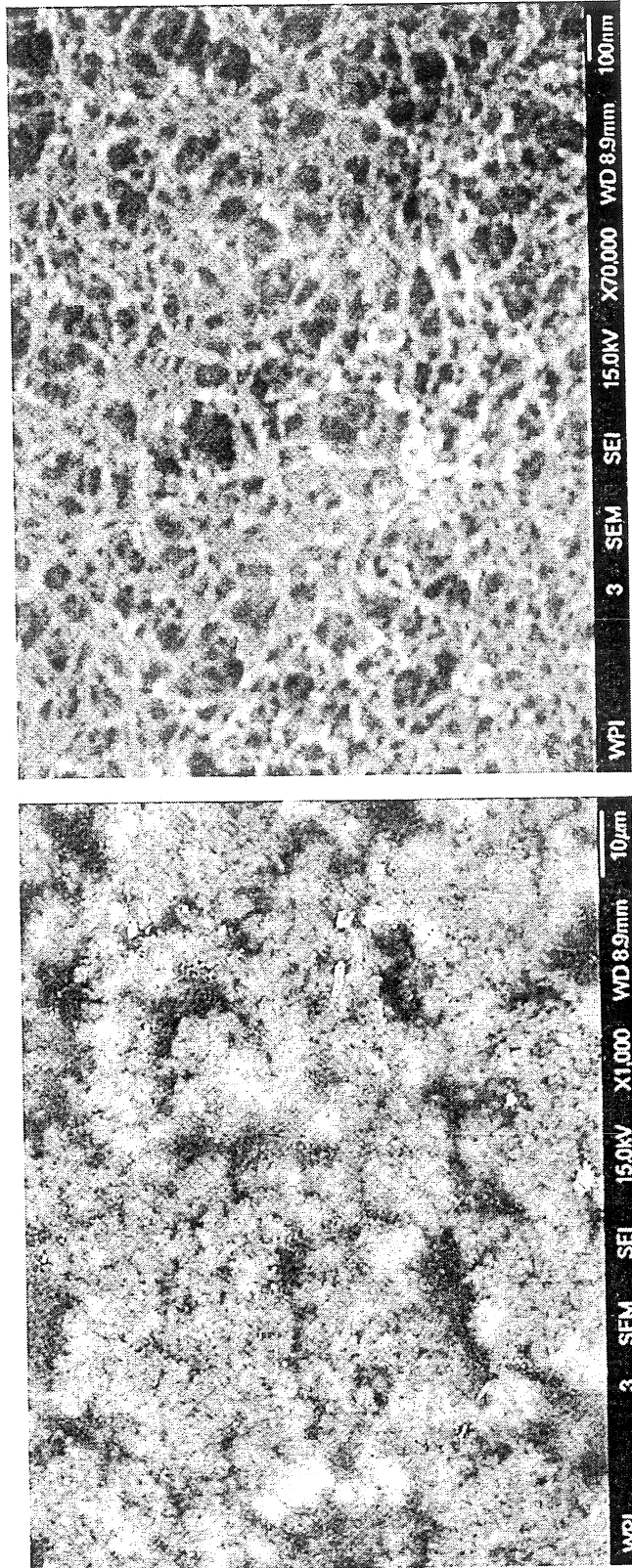
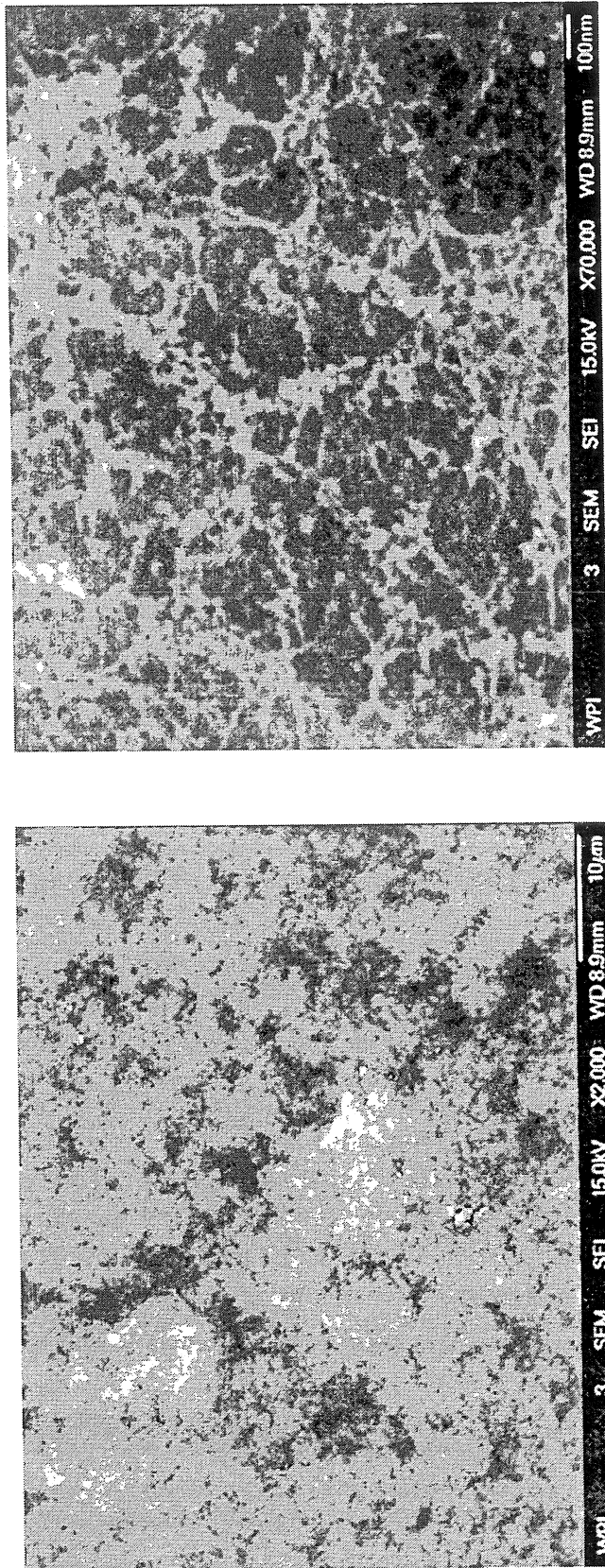
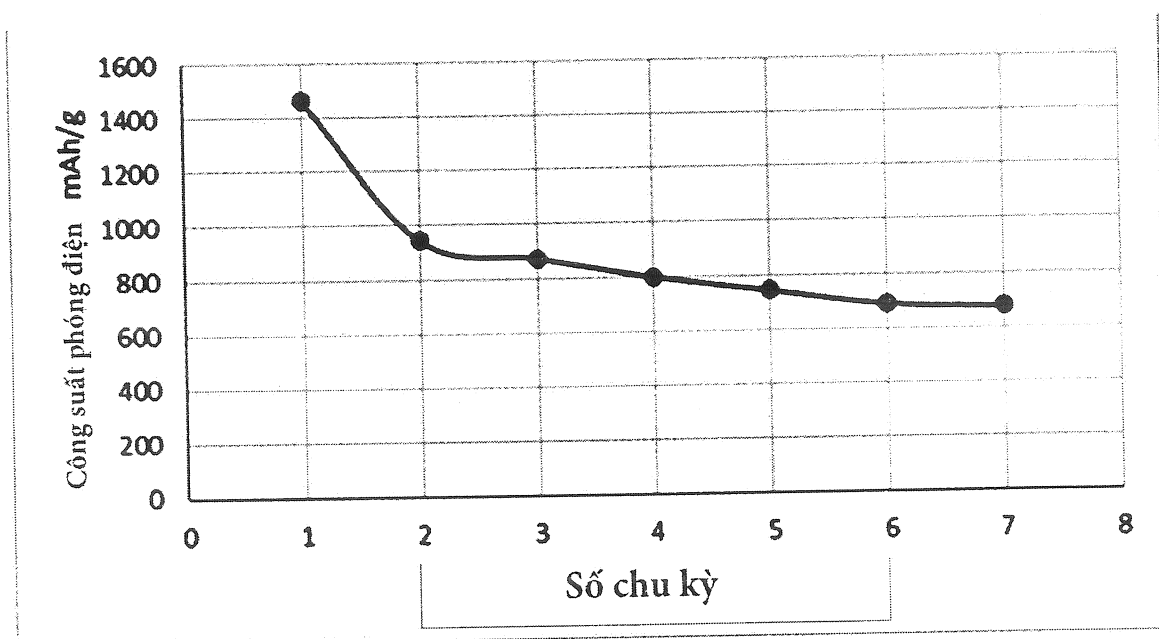
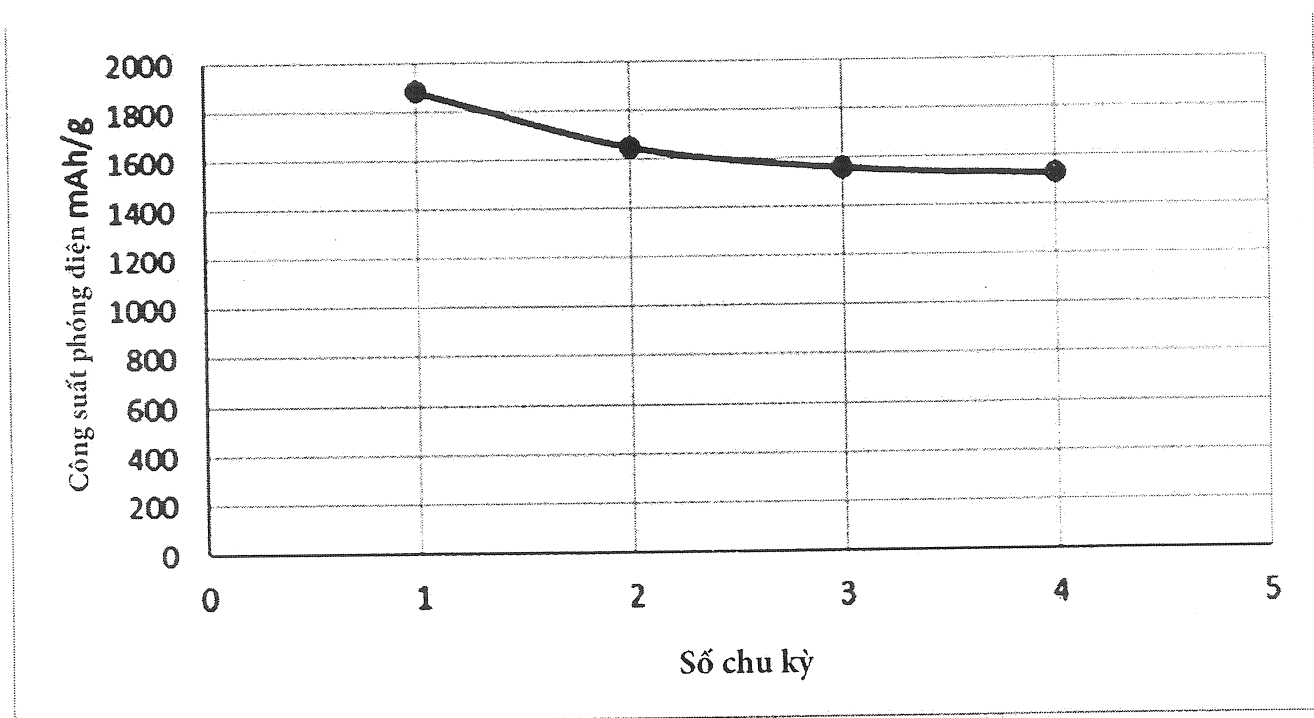


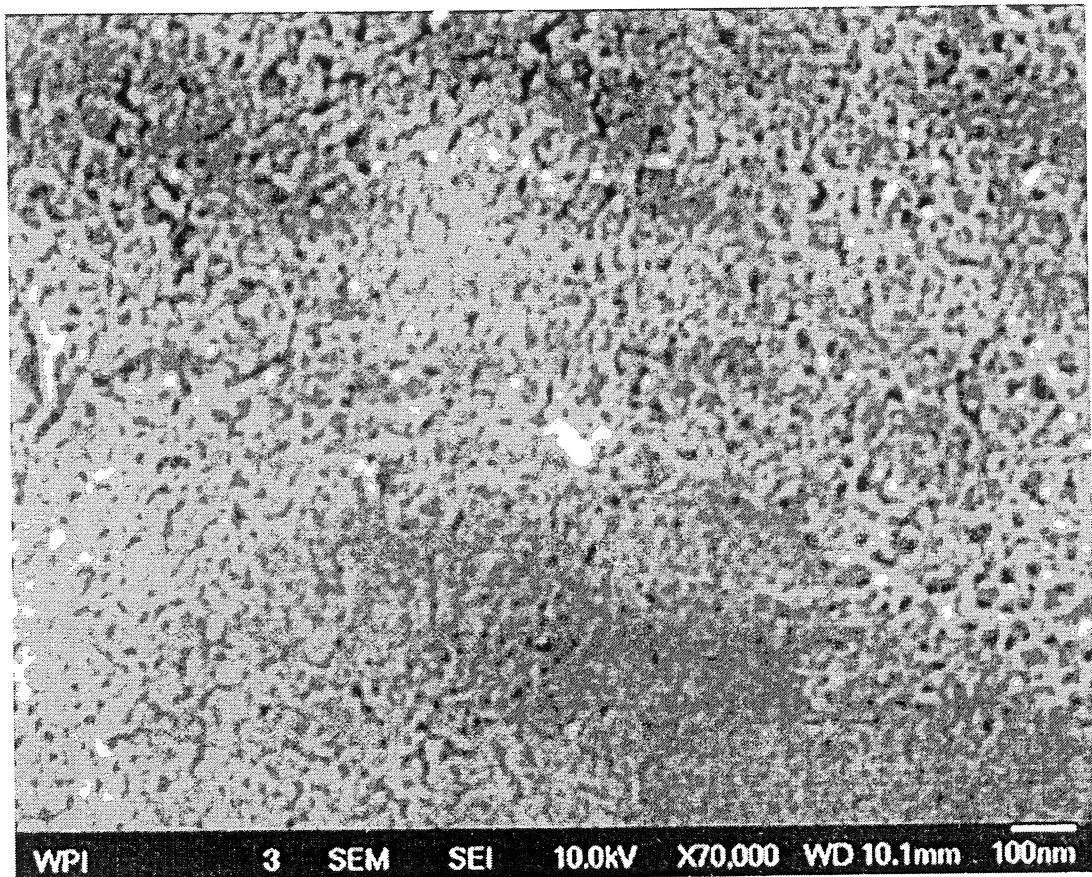
FIG. 12F

*FIG. 13A*

*FIG. 13B*

*FIG. 14A*

*FIG. 14B*

*FIG. 15A*

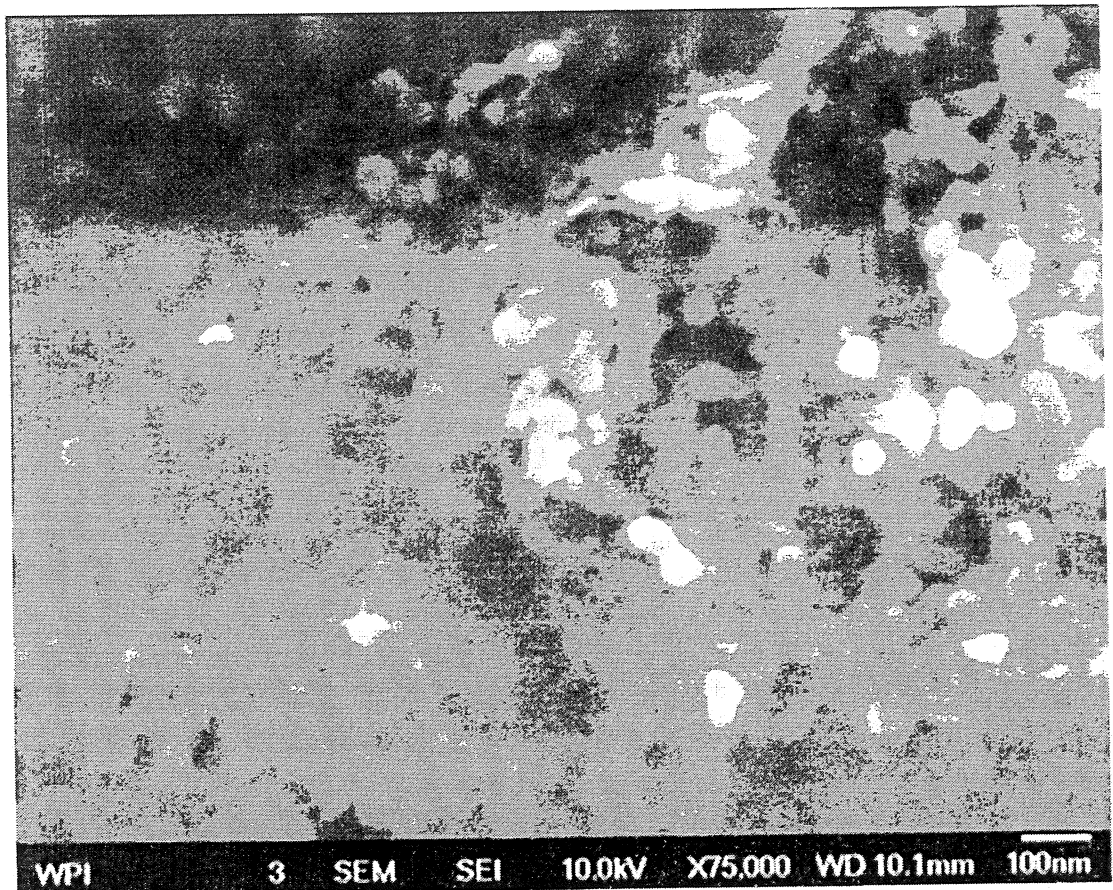
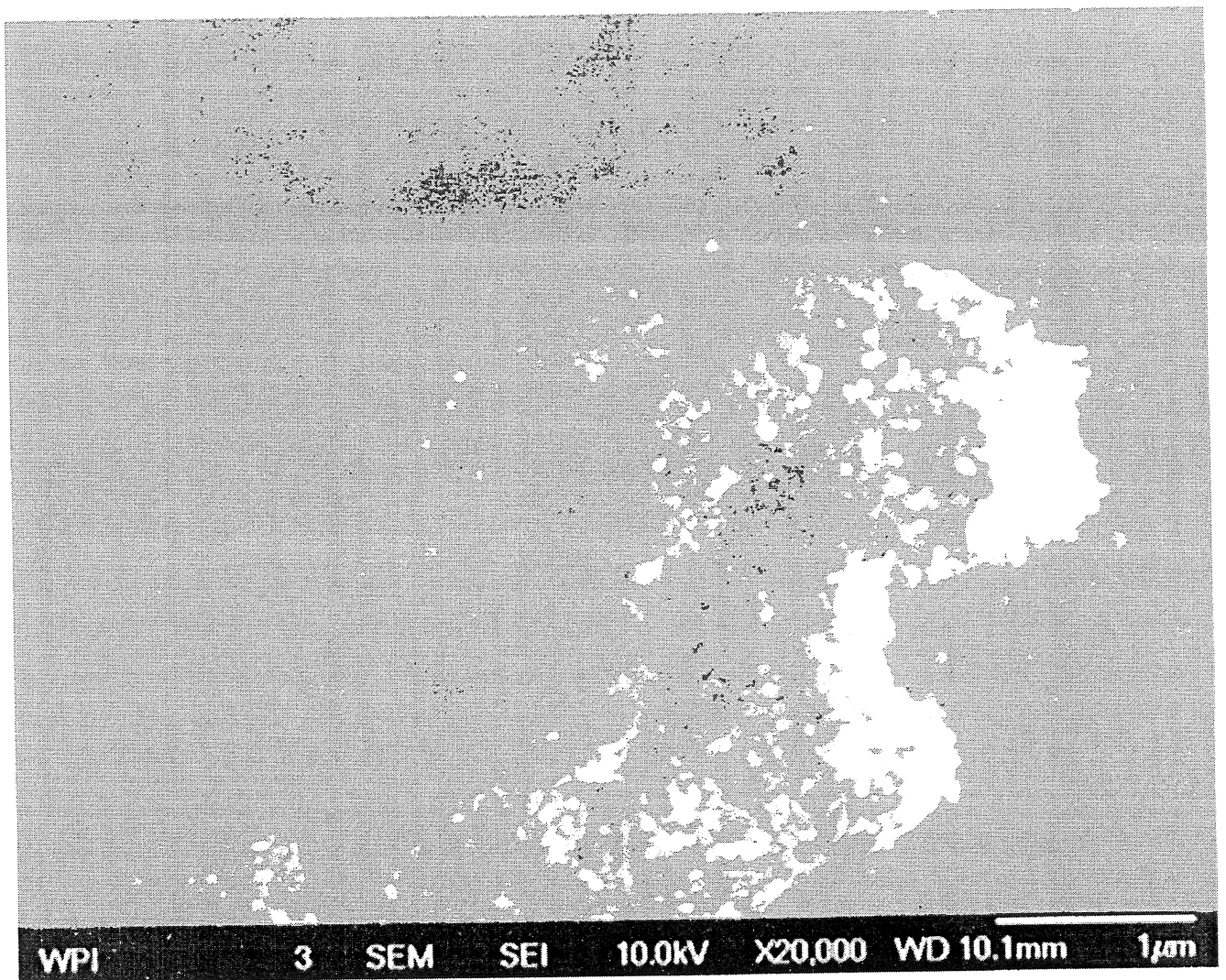
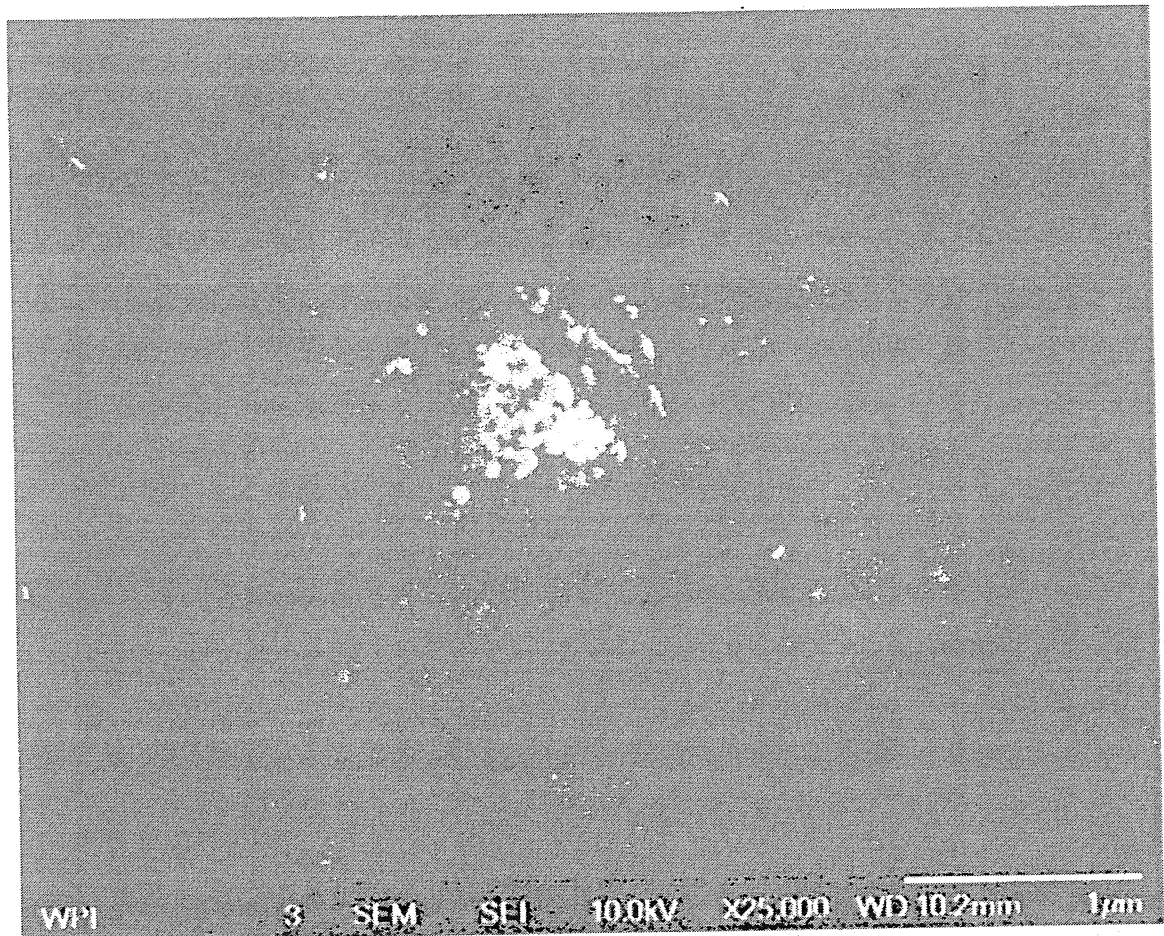
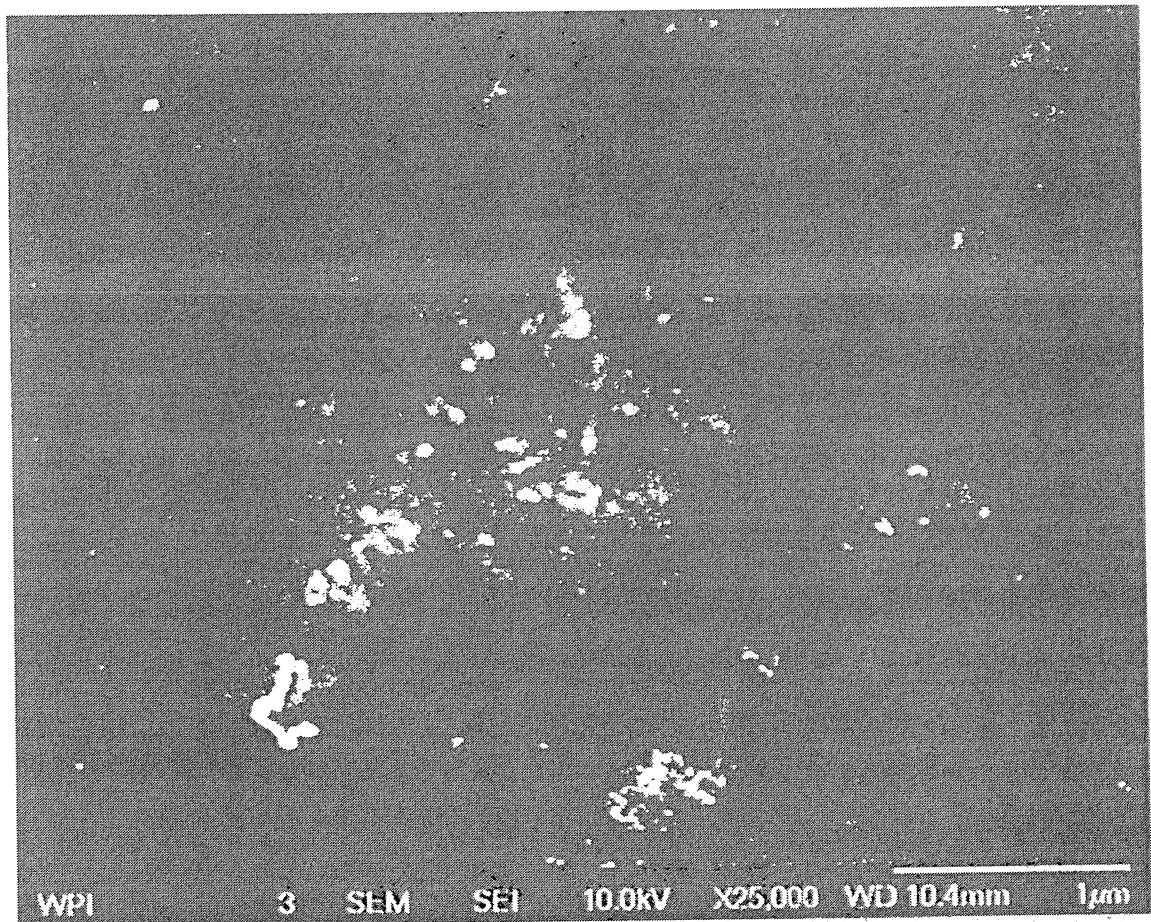
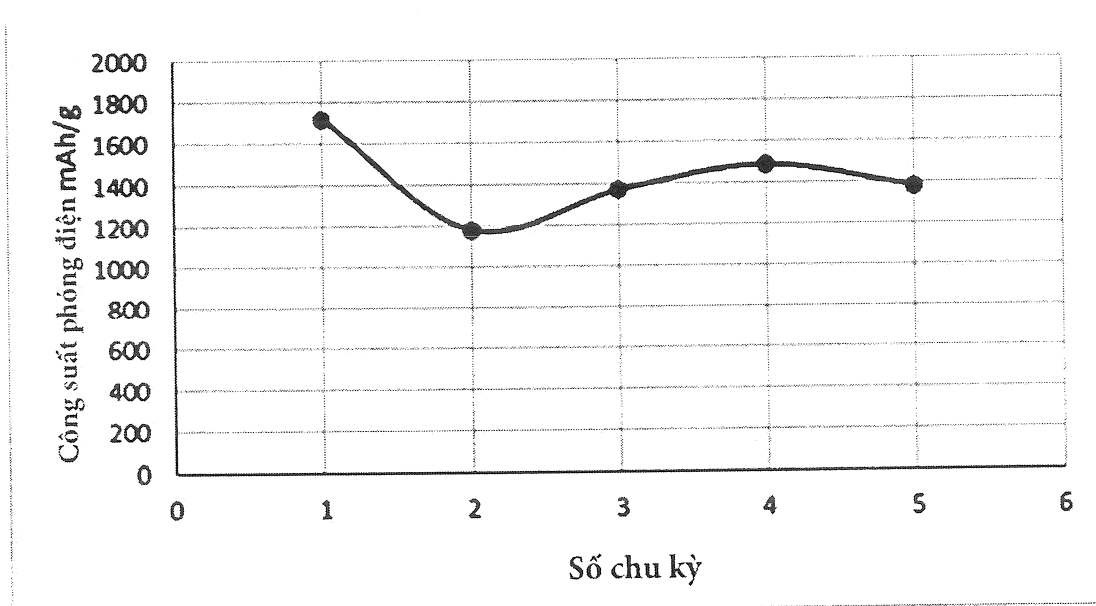


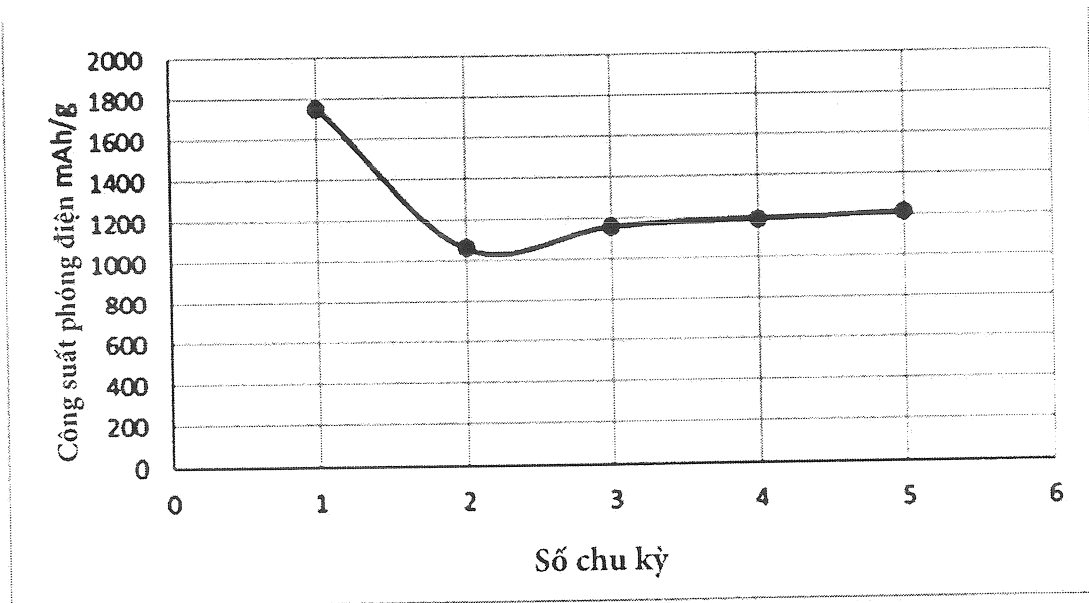
FIG. 15B

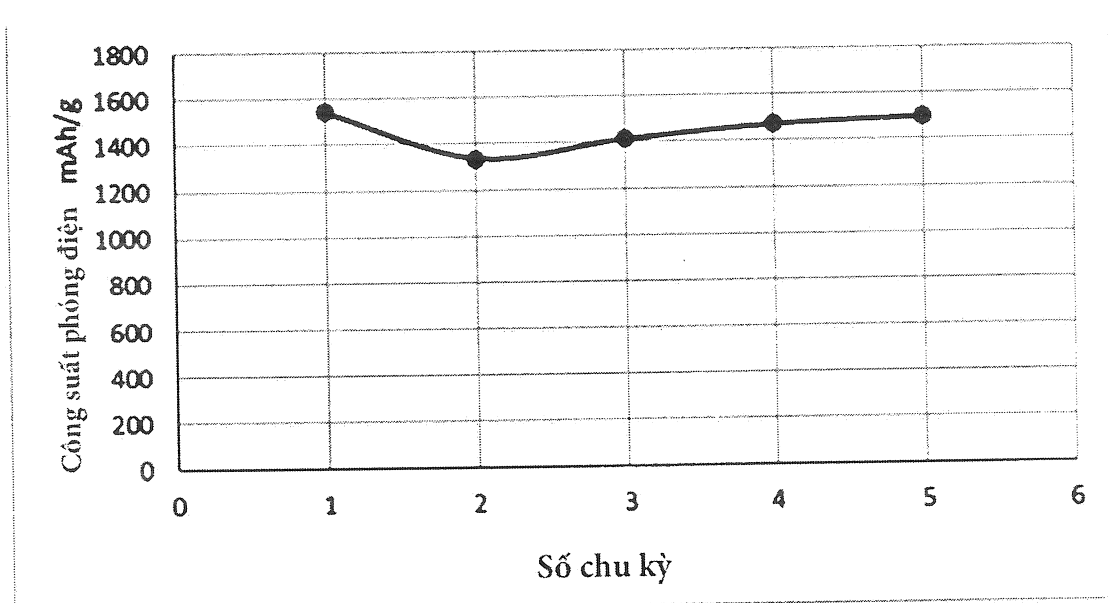
*FIG. 16A*

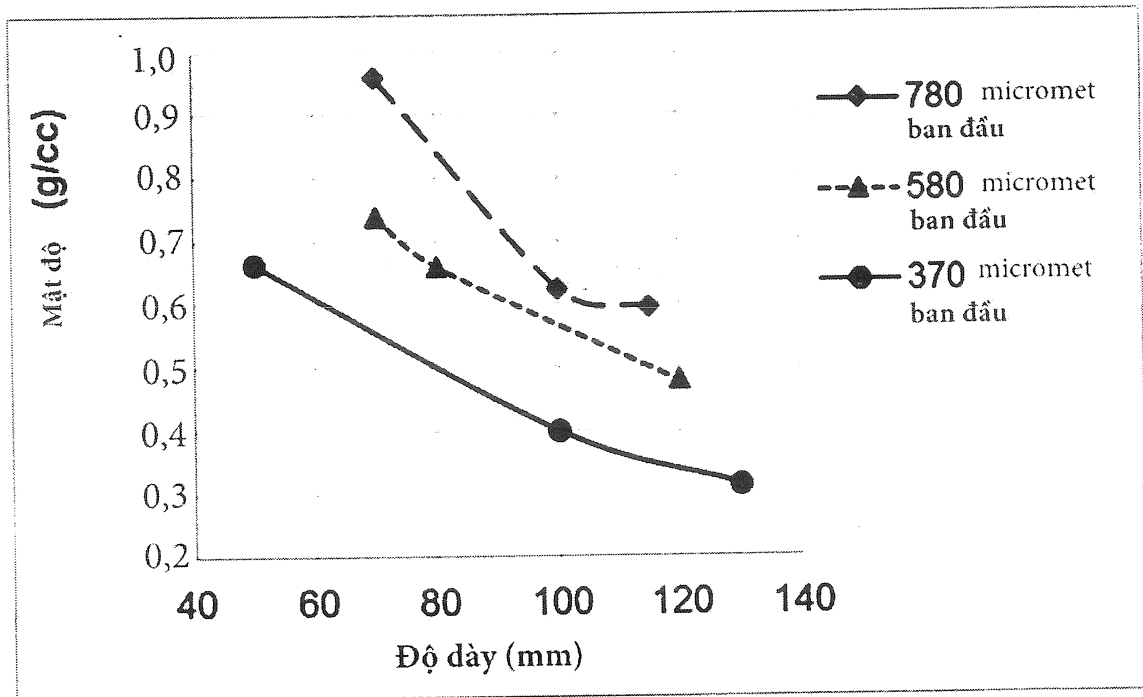
**FIG. 16B**

*FIG. 16C*

*FIG. 17A*

*FIG. 17B*

*FIG. 17C*

*FIG. 18*

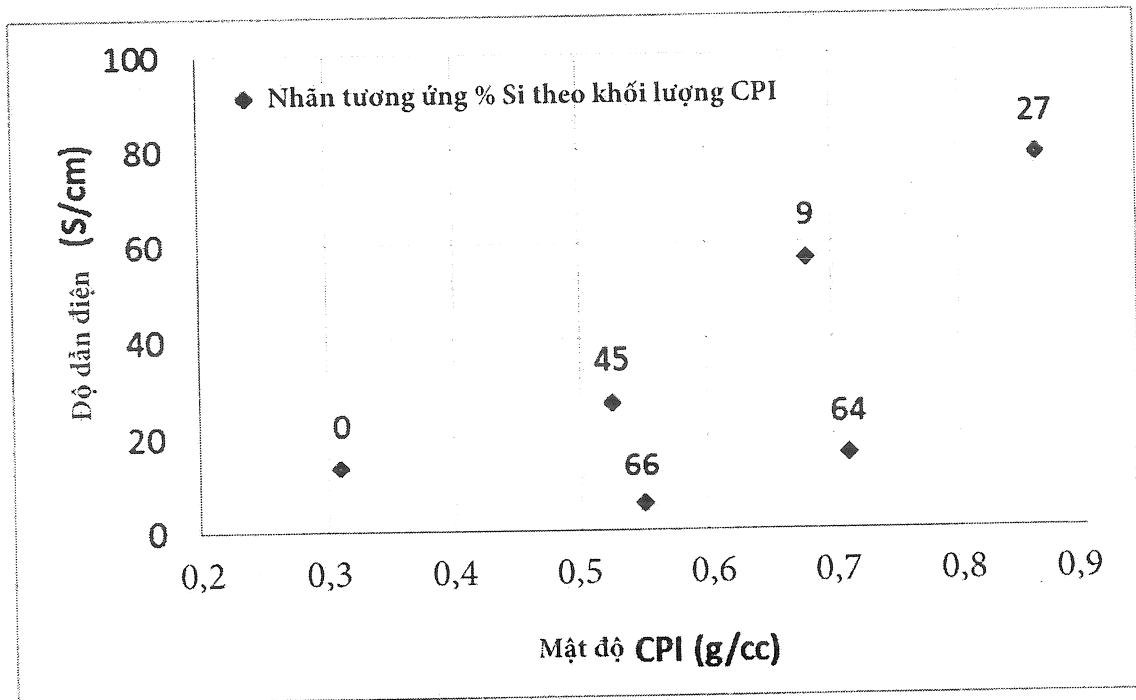
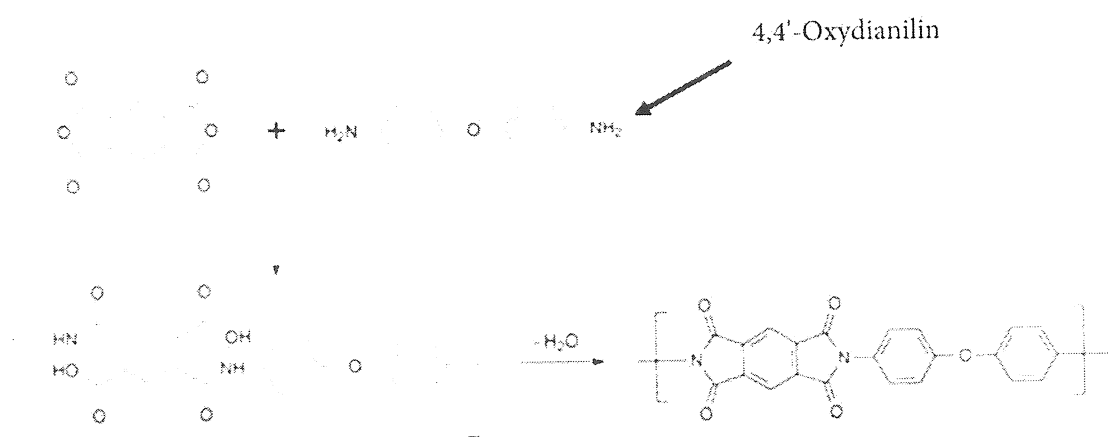


FIG. 19

**FIG. 20**

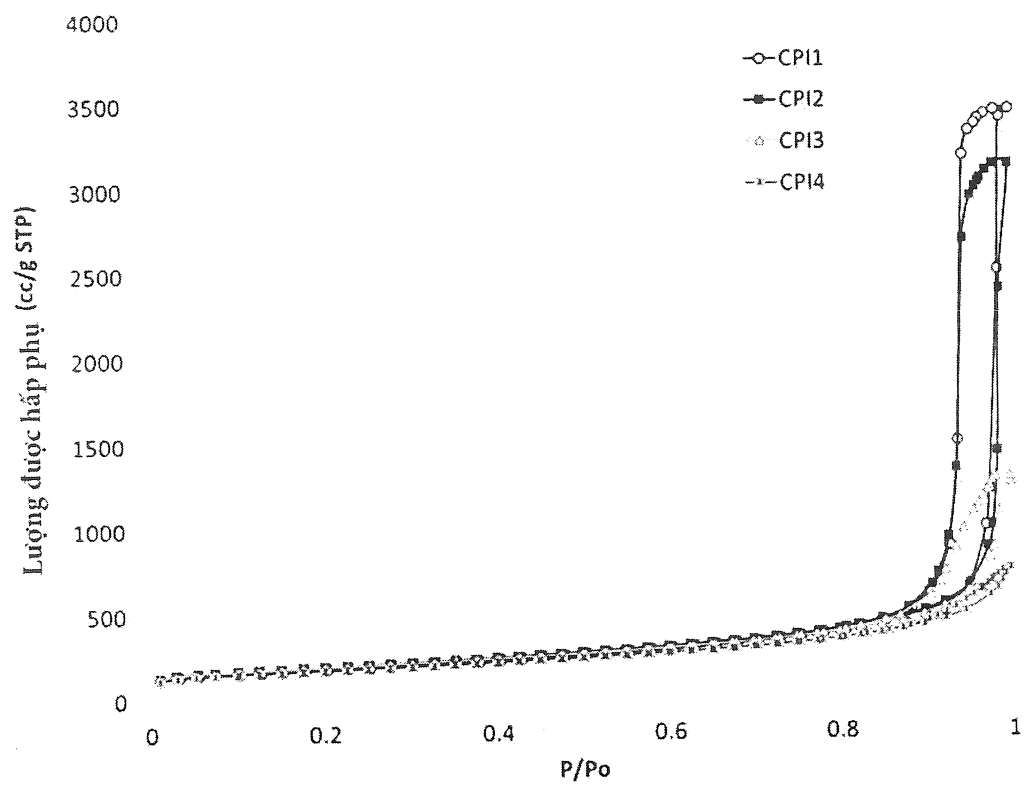


FIG. 21

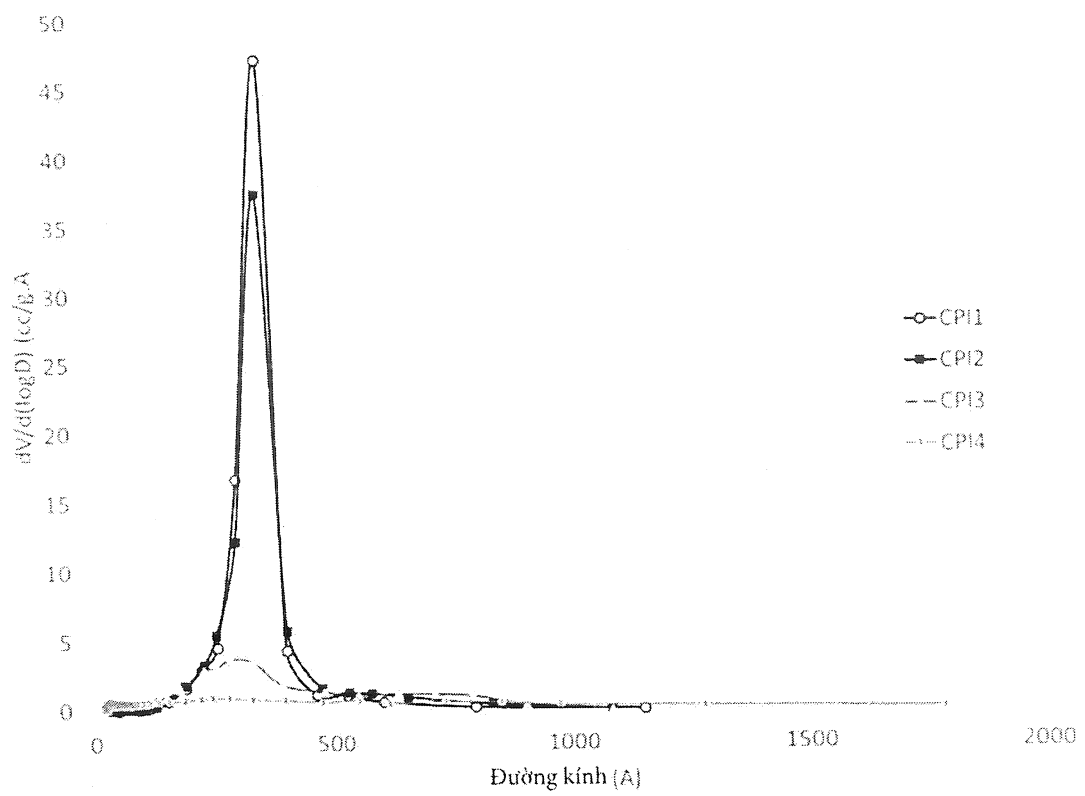
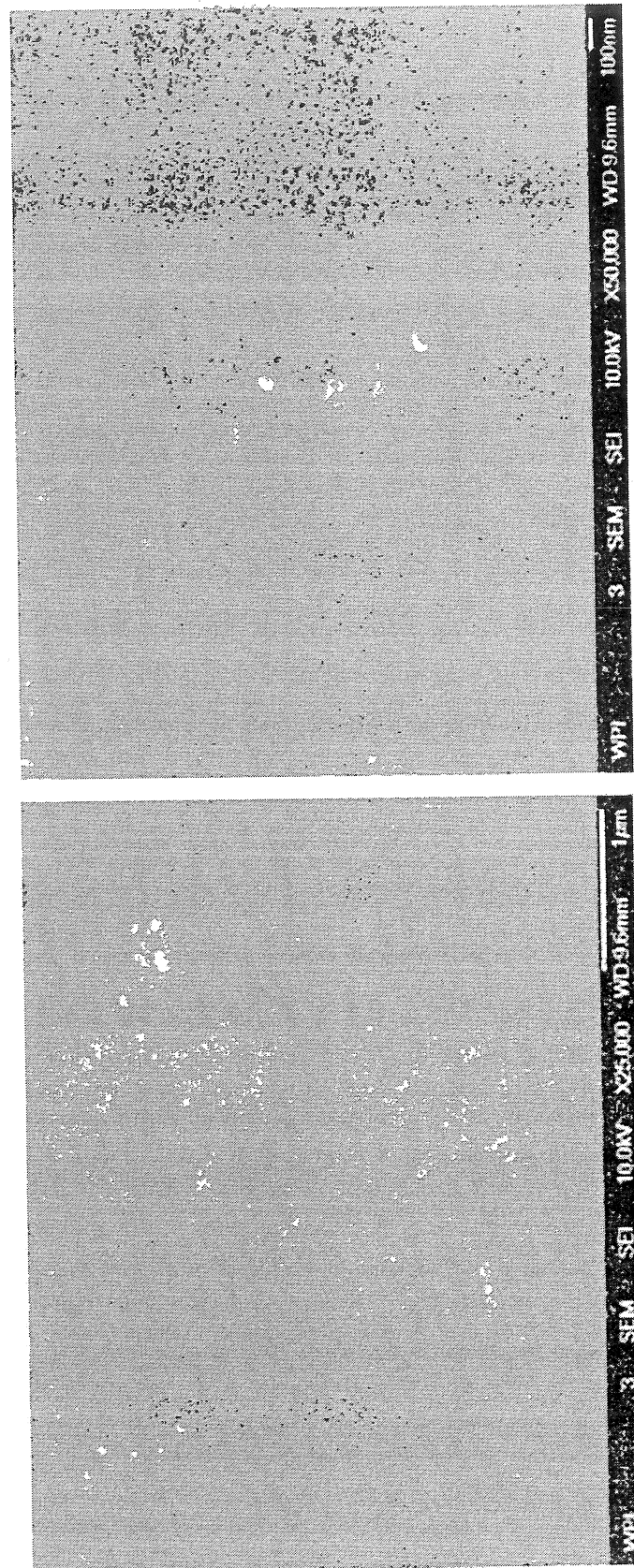


FIG. 22

37 / 64

*FIG. 23*

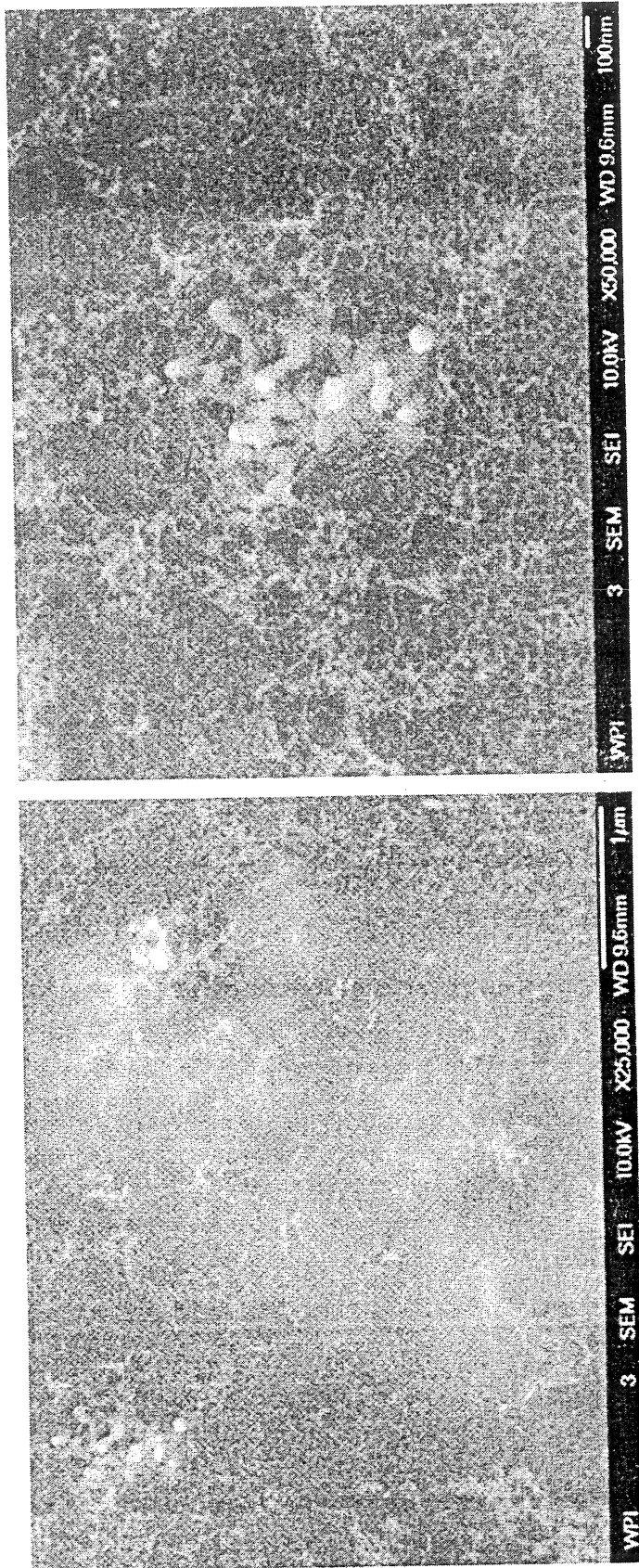


FIG. 24

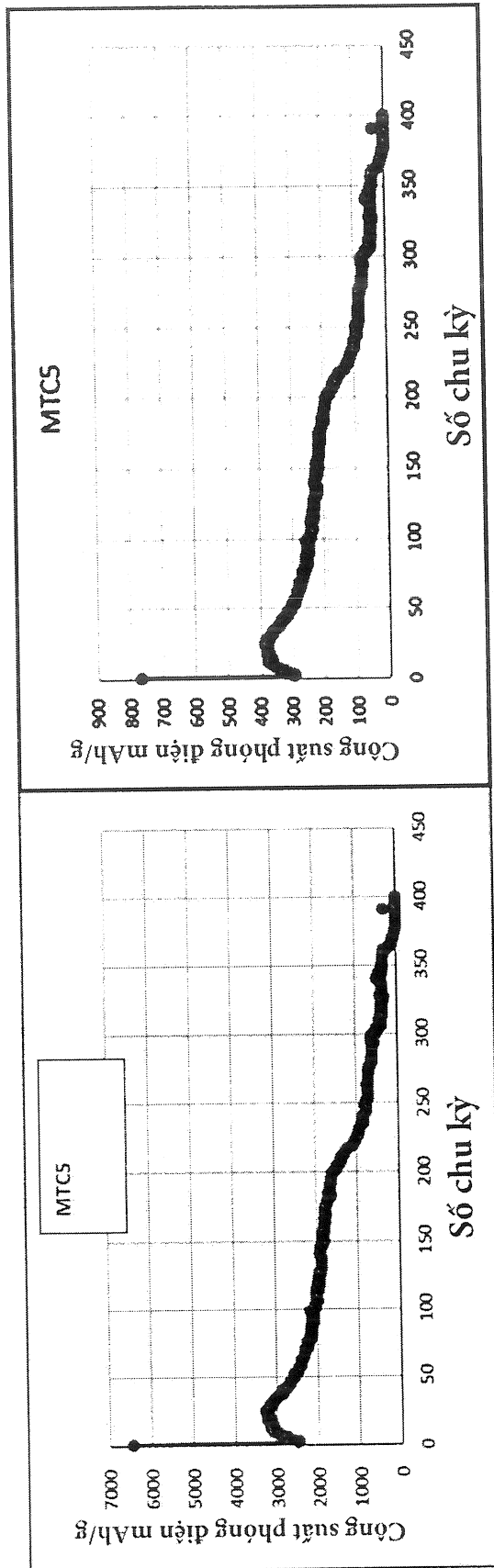


FIG. 25A

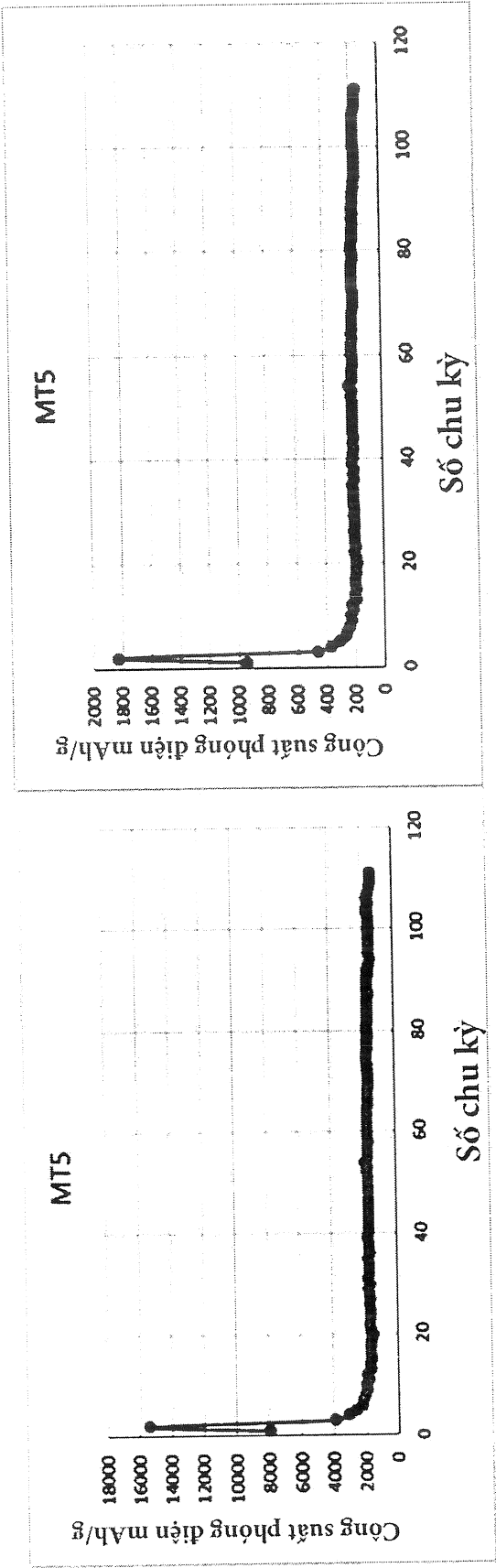


FIG. 25B

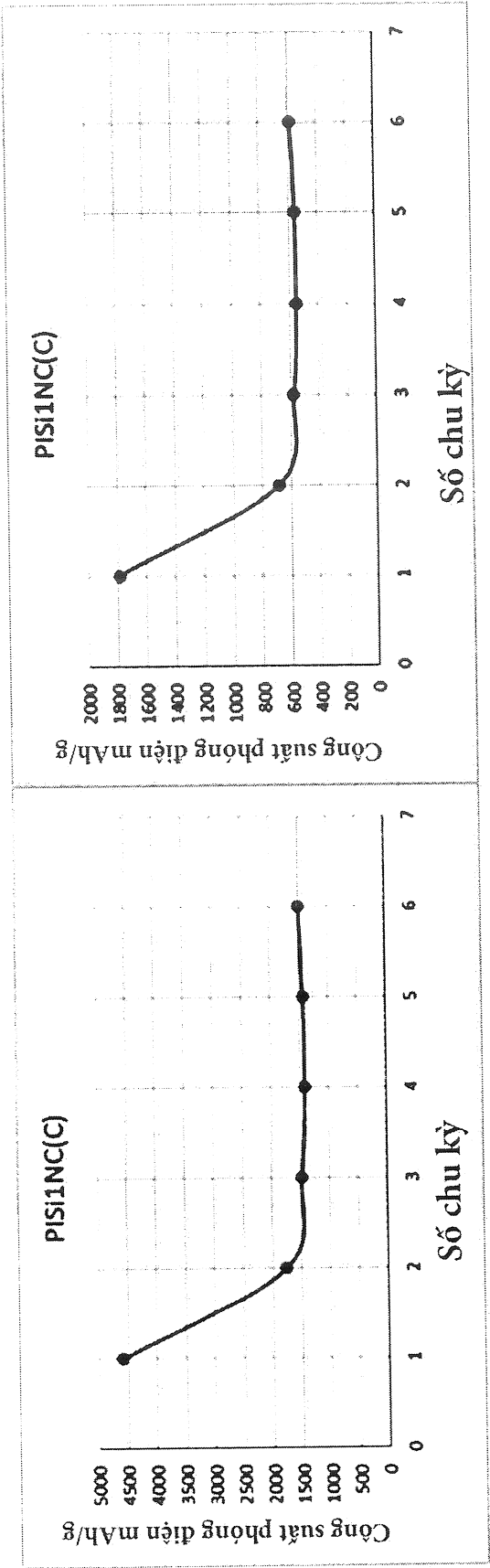


FIG. 26A

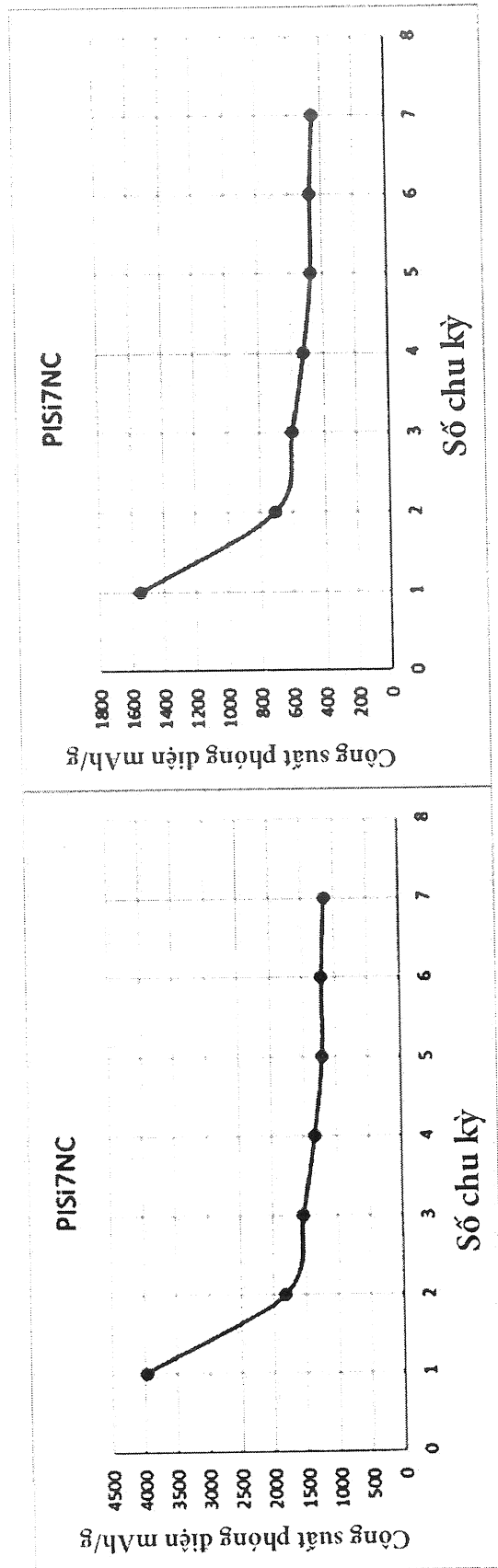


FIG. 26B

	Si (%) trong PI	PI + Si (%)	I	Sợi cacbon (%)	Si (%) trong hệ thống	Mật độ
Aerogel xanh lá	19,00%	69,59%		30,41%	13,22%	0,1025
Aerogel cacbon	Sau 2 giờ @ 1050C					0,149631

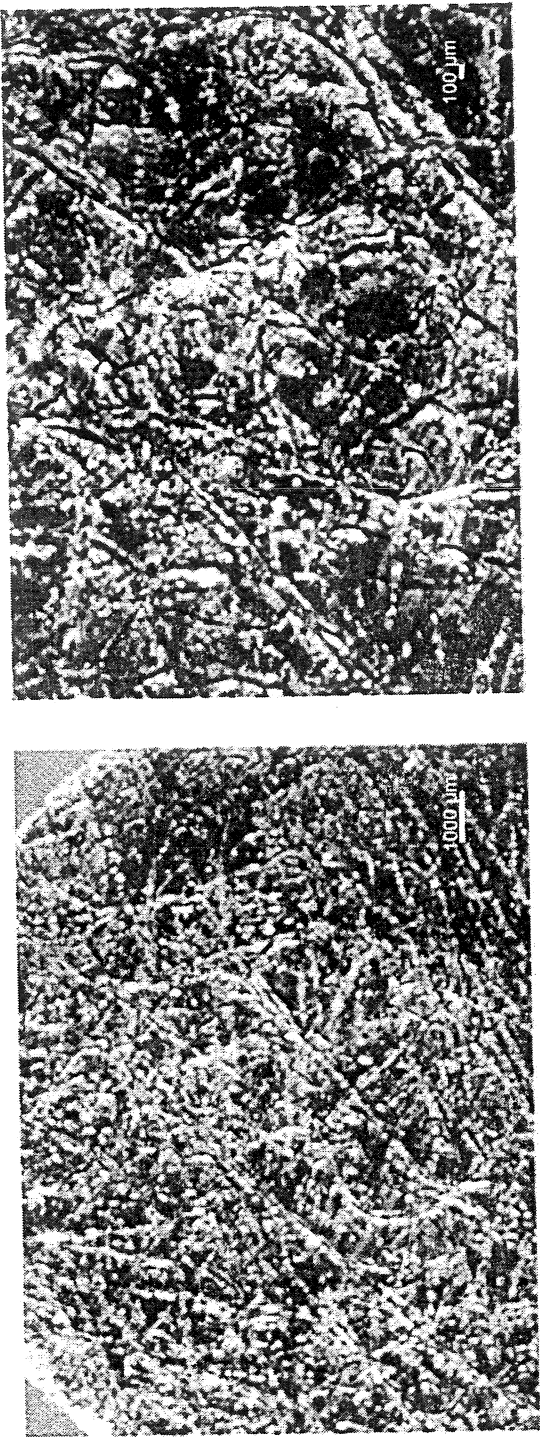


FIG. 27

	Si (%) trong PI		PI + Si (%)	Sợi cacbon (%)	Si (%) trong hệ thống	Mật độ
Aerogel PI xanh lá	19,00%		76,88%	23,13%	14,61%	0,144116
Aerogel cacbon		Sau 2 giờ @ 1050C			23,71%	0,118381

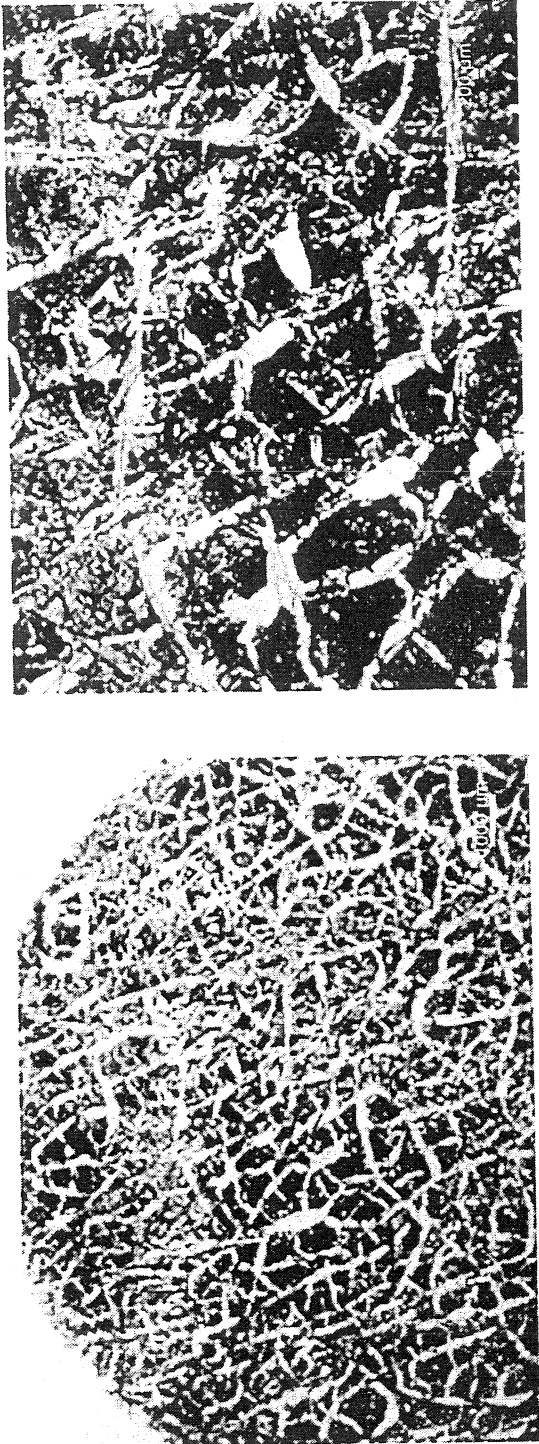


FIG. 28

	Silica trong PI	PI + Si (%)	Sợi Carbon (%)	Si trong hệ thống	Mật độ
Aerogel PI xanh lá	19,00%	84,17%	15,83%	15,99%	0,140195
Aerogel cacbon	Sau 2 giờ @ 1050C			26,54%	0,084476

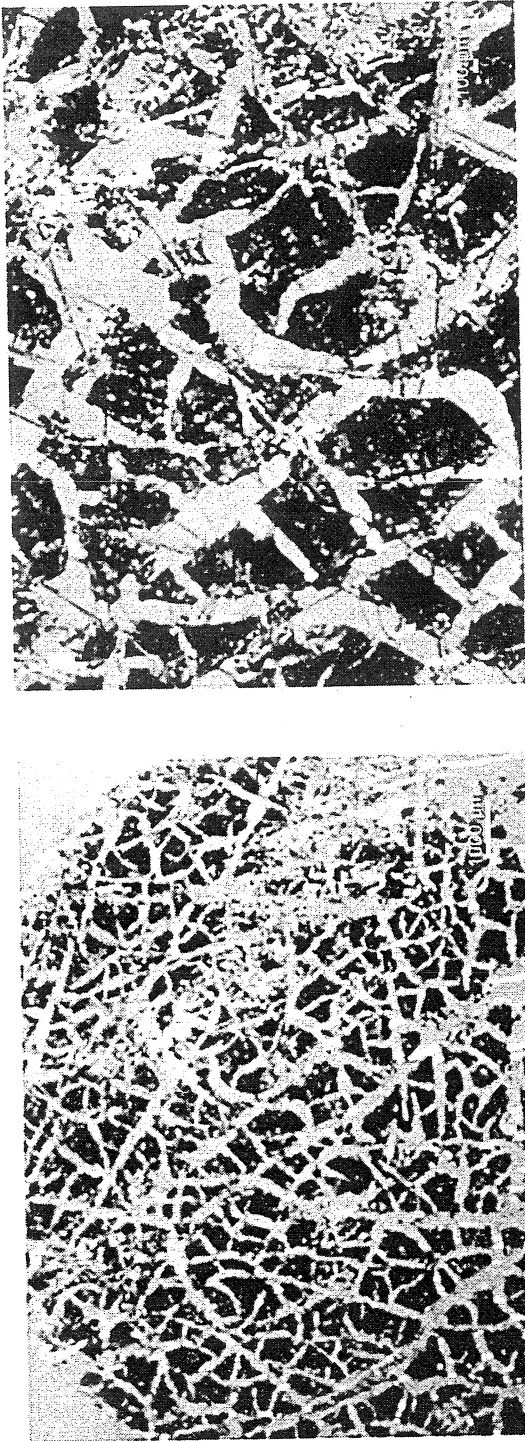


FIG. 29

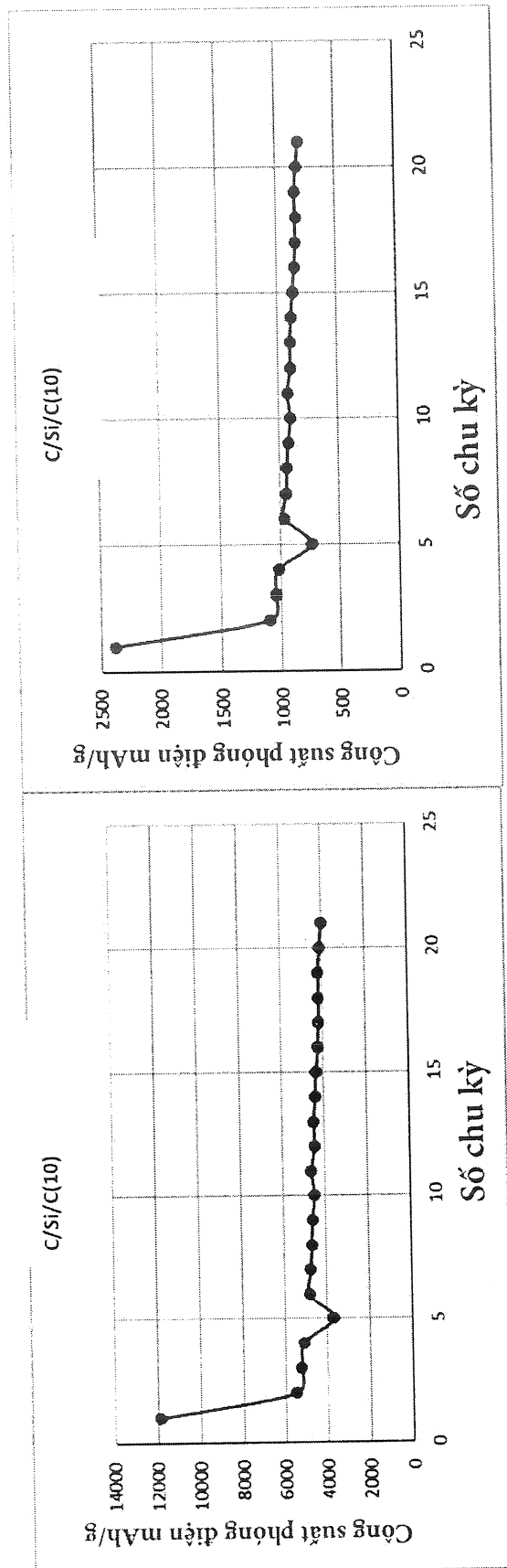


FIG. 30

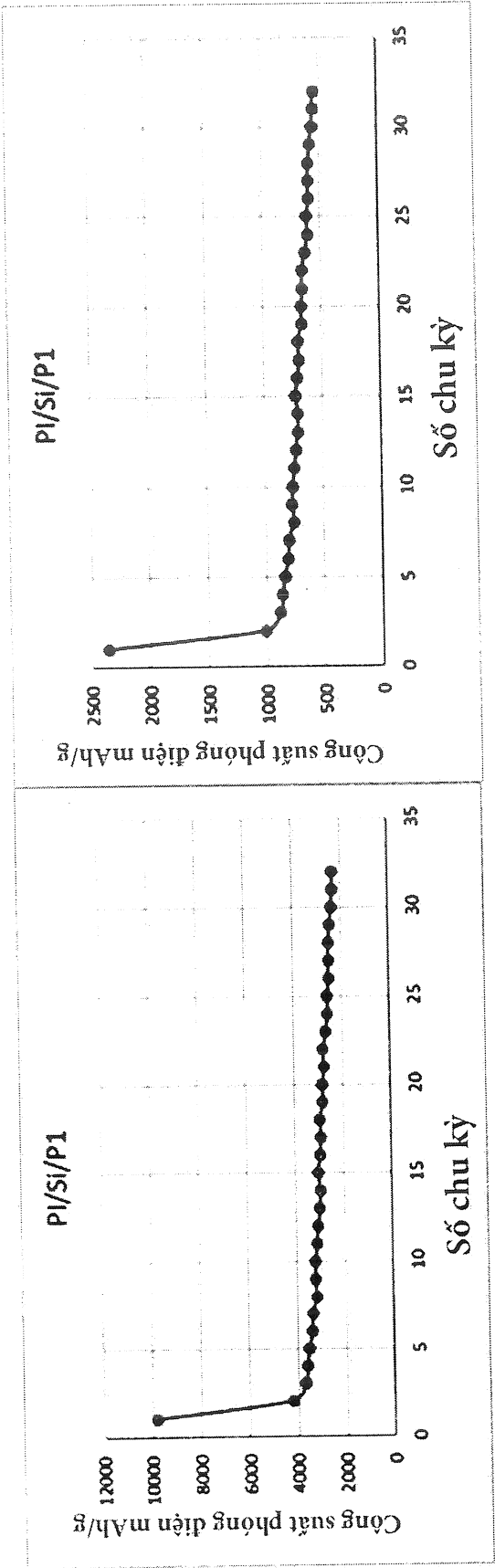
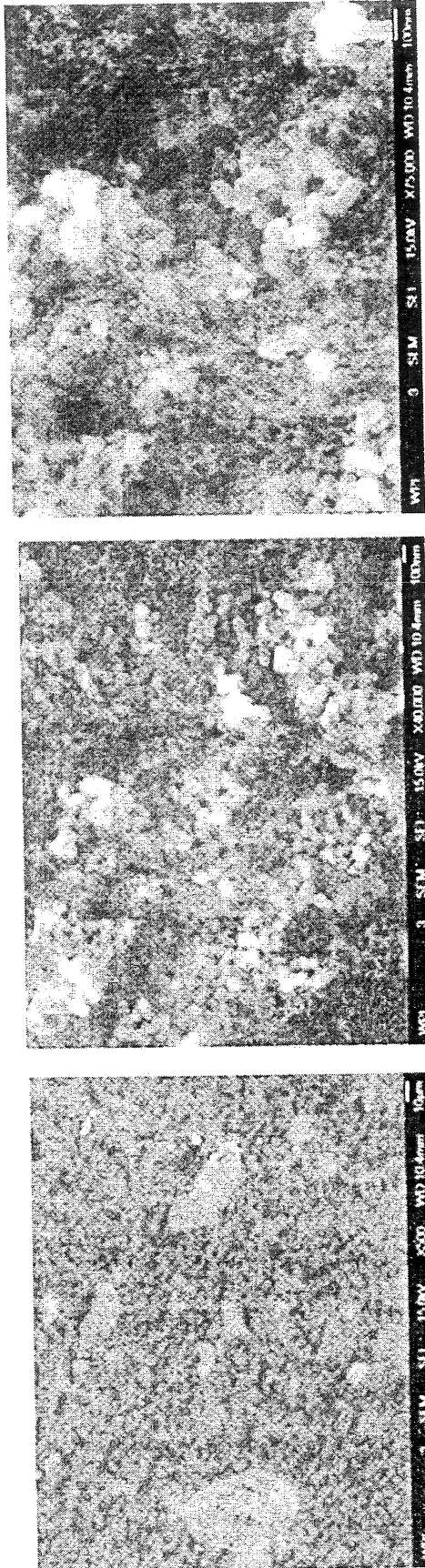
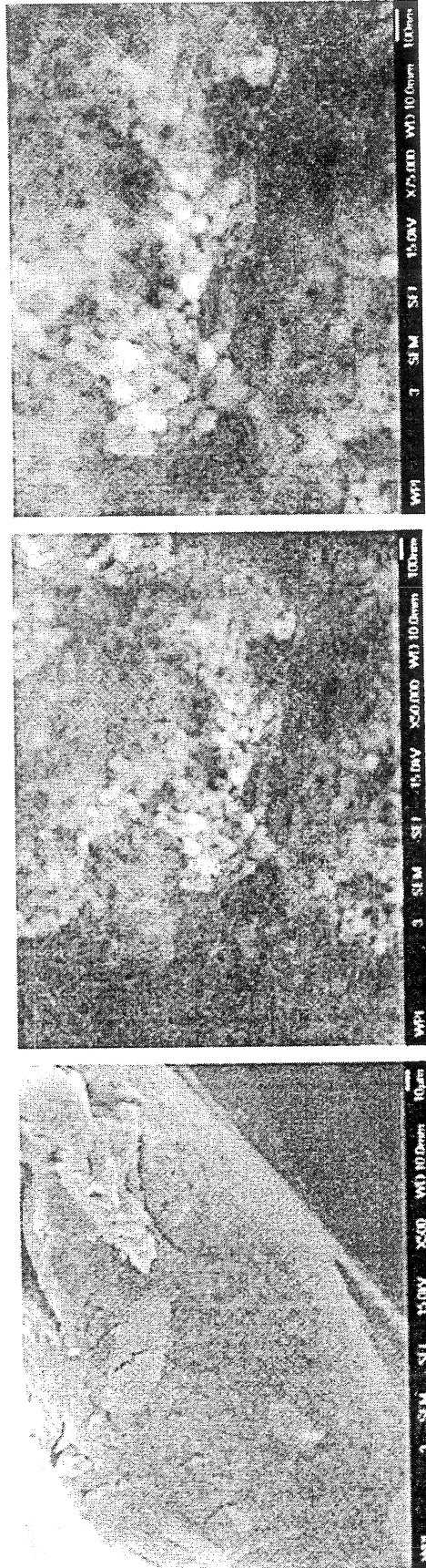
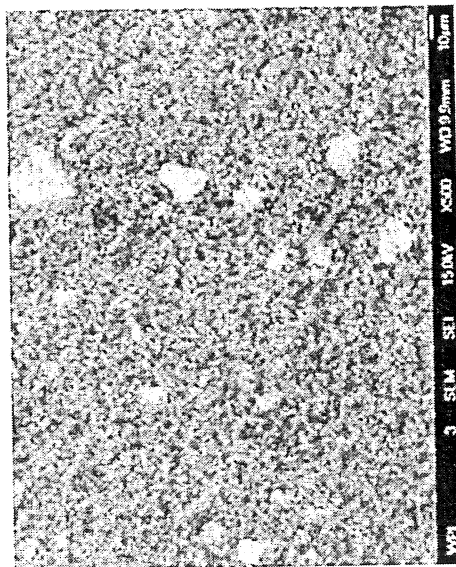
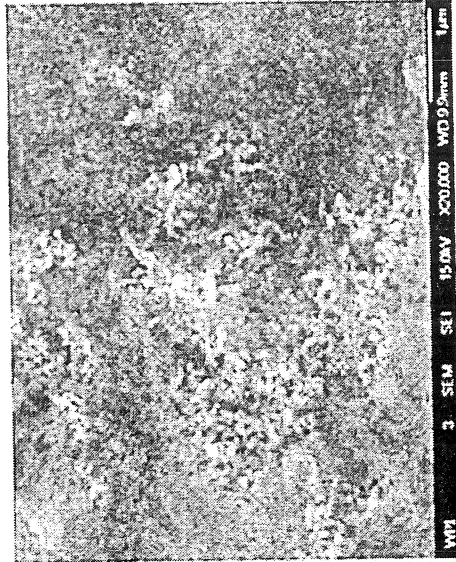
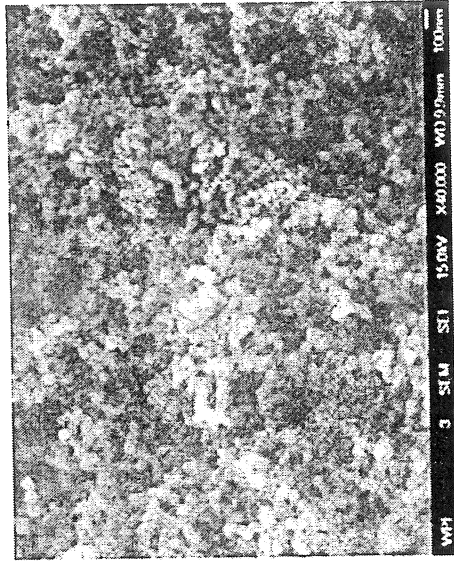


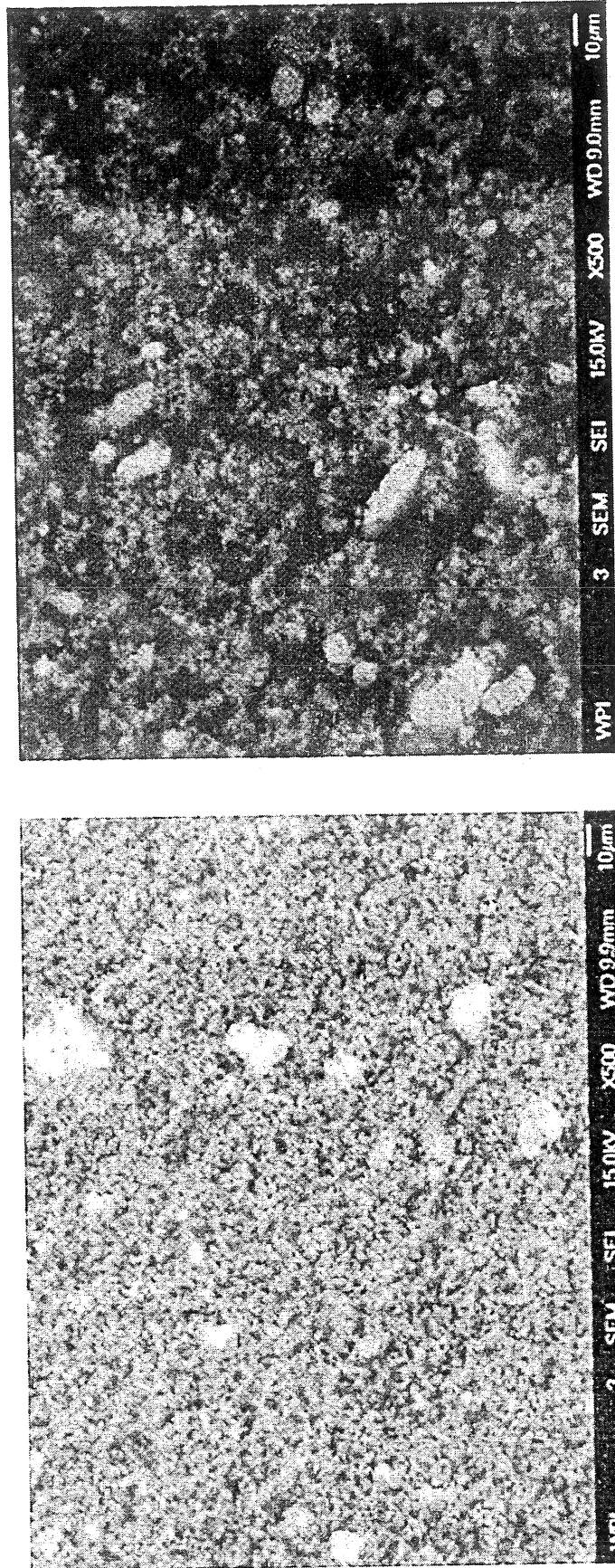
FIG. 31

48 / 64

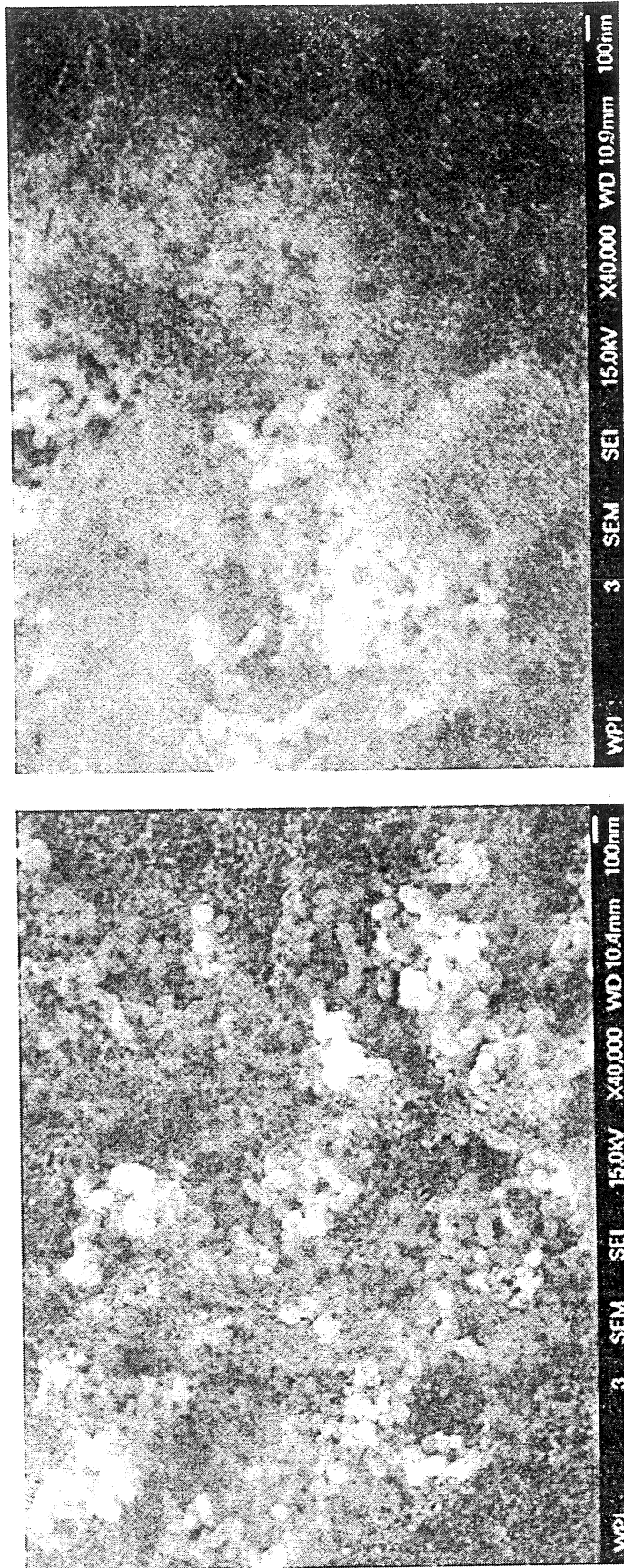
*FIG. 32*

*FIG. 33*

*FIG. 34*

*FIG. 35*

52 / 64

*FIG. 36*

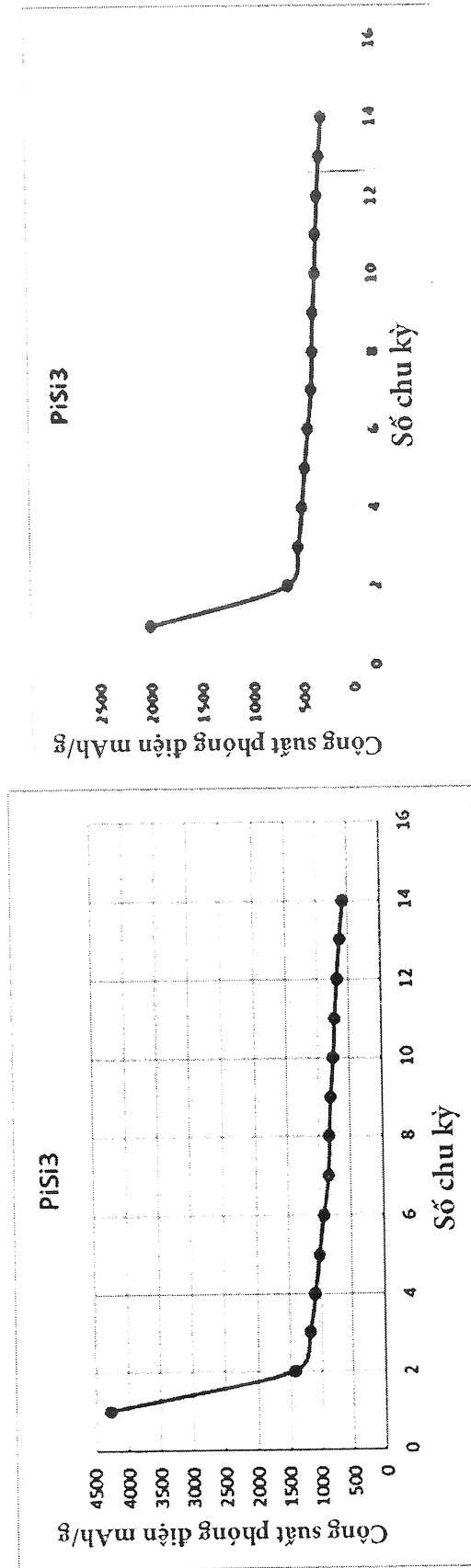


FIG. 37

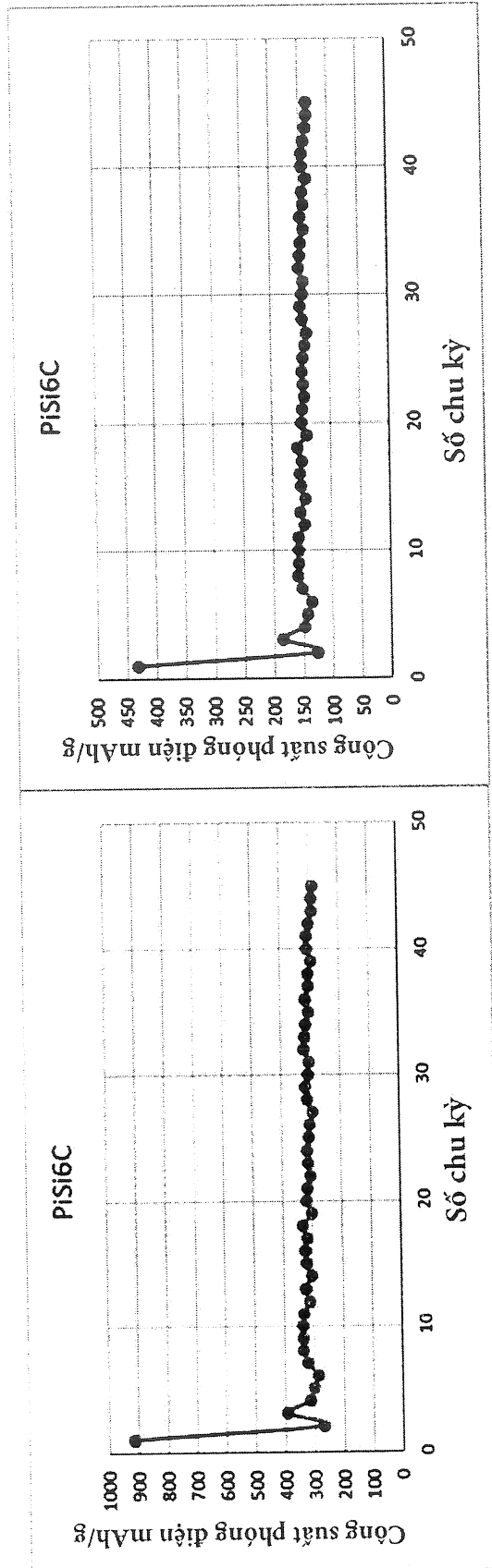


FIG. 38

*FIG. 39*

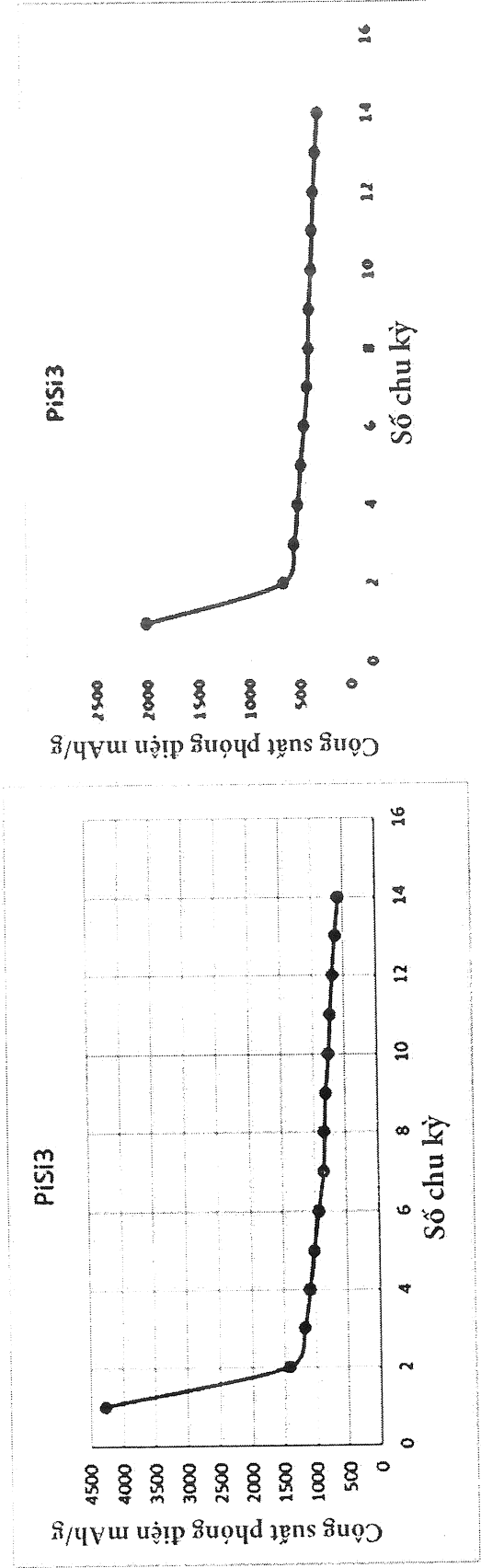


FIG. 40

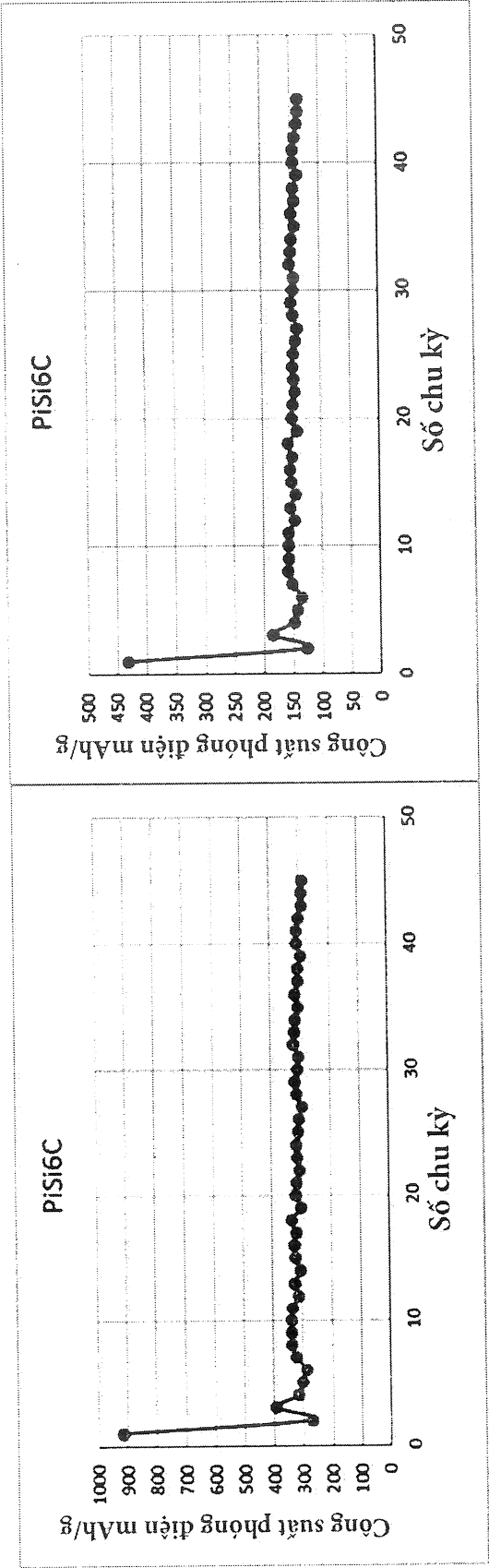
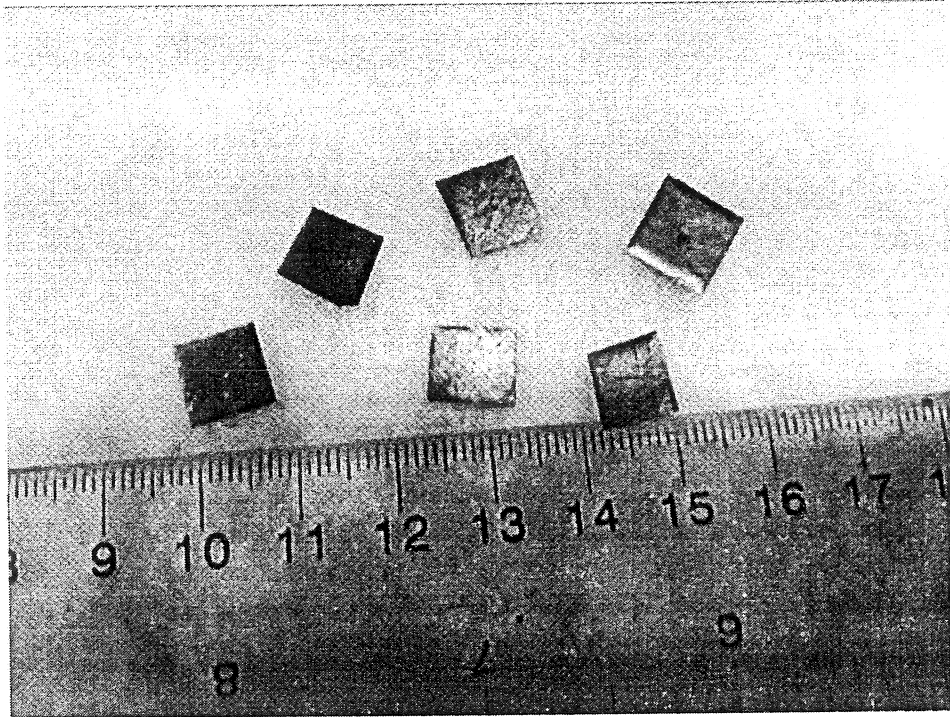
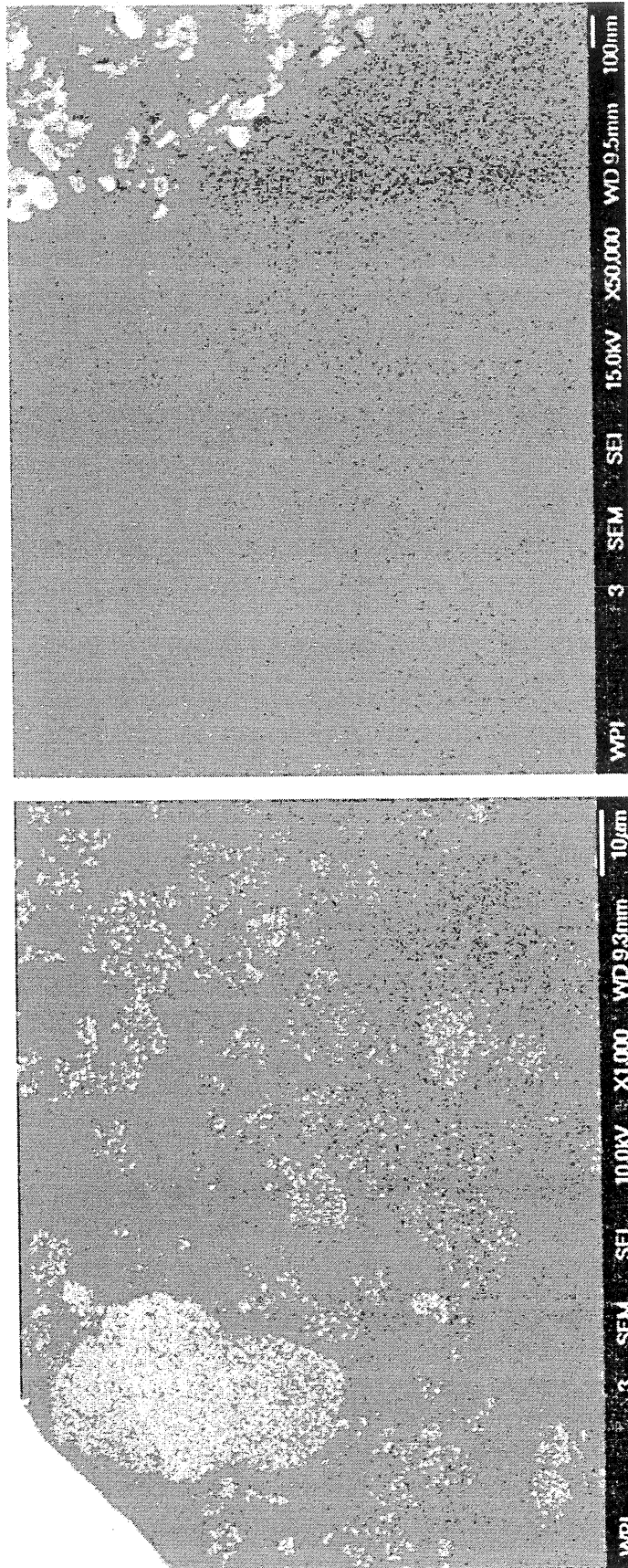
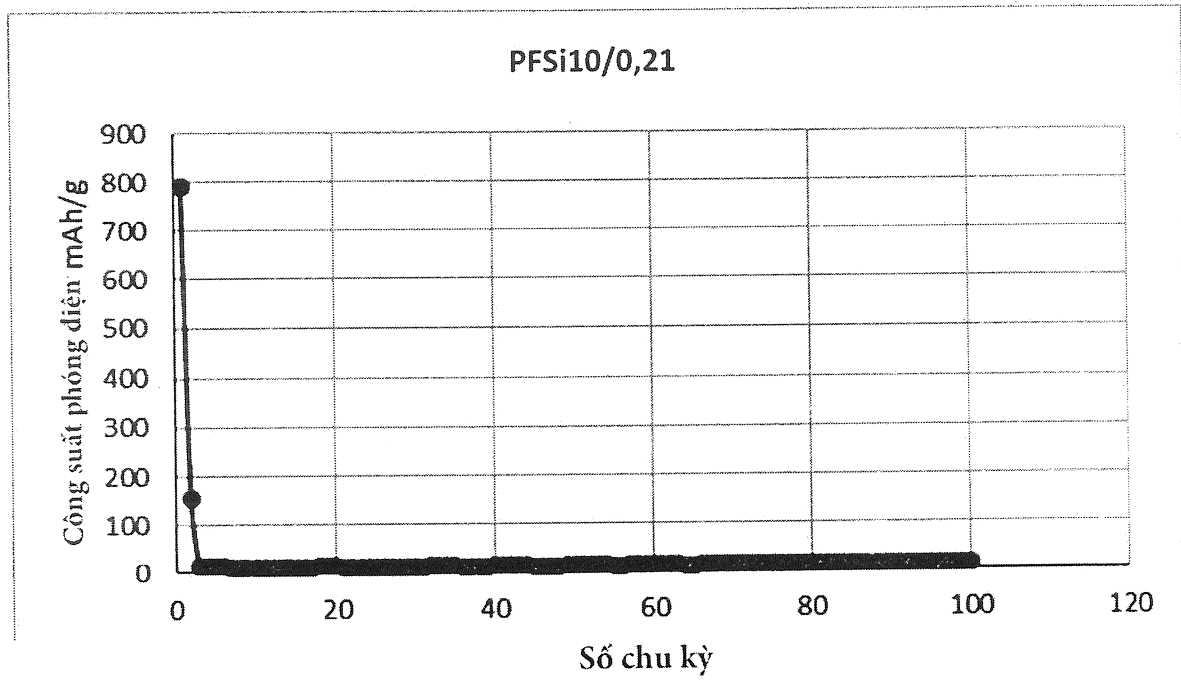


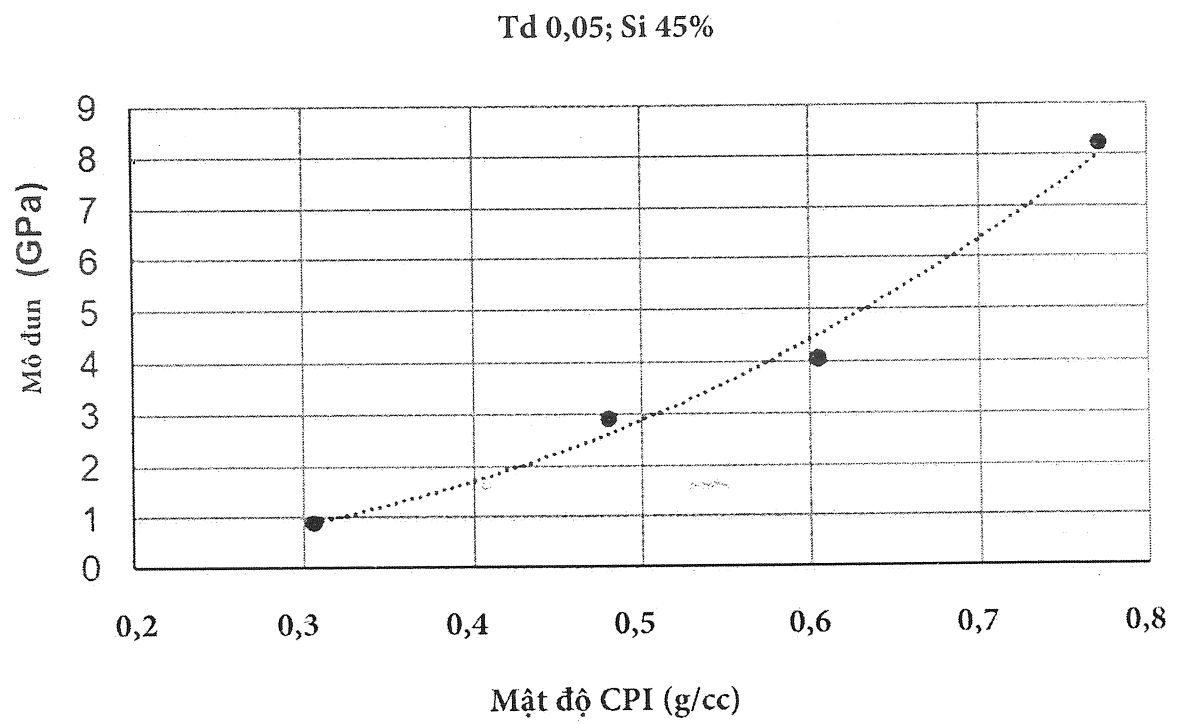
FIG. 41

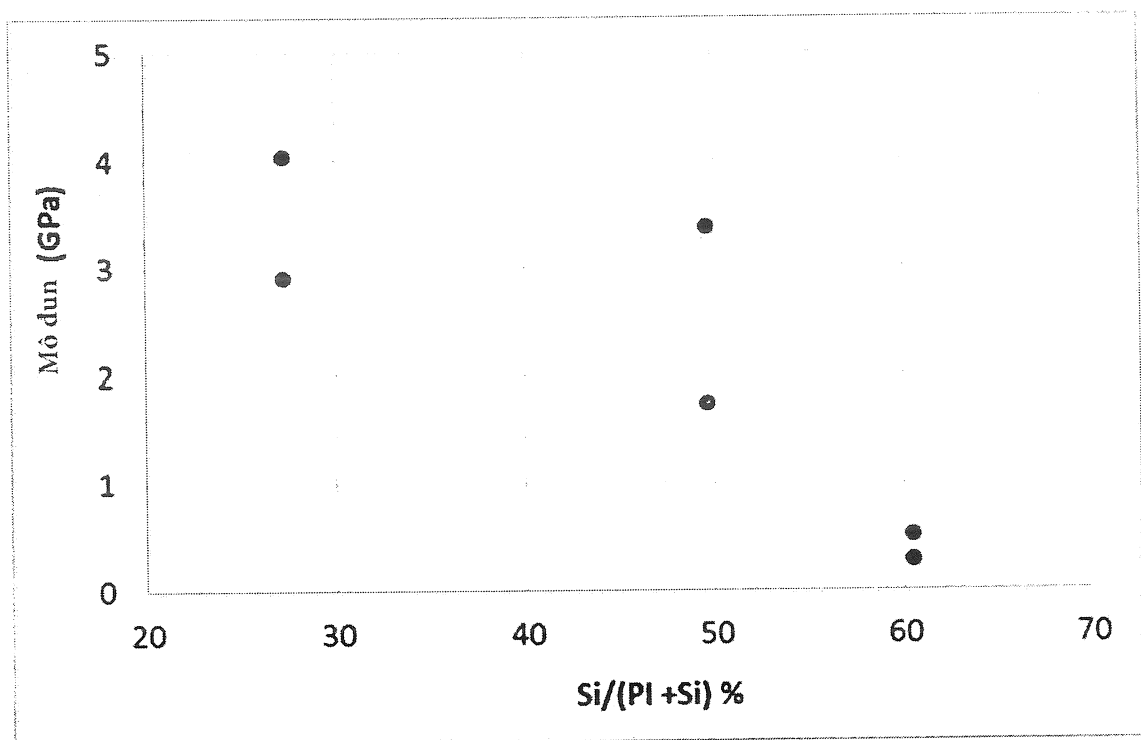
*FIG. 42*

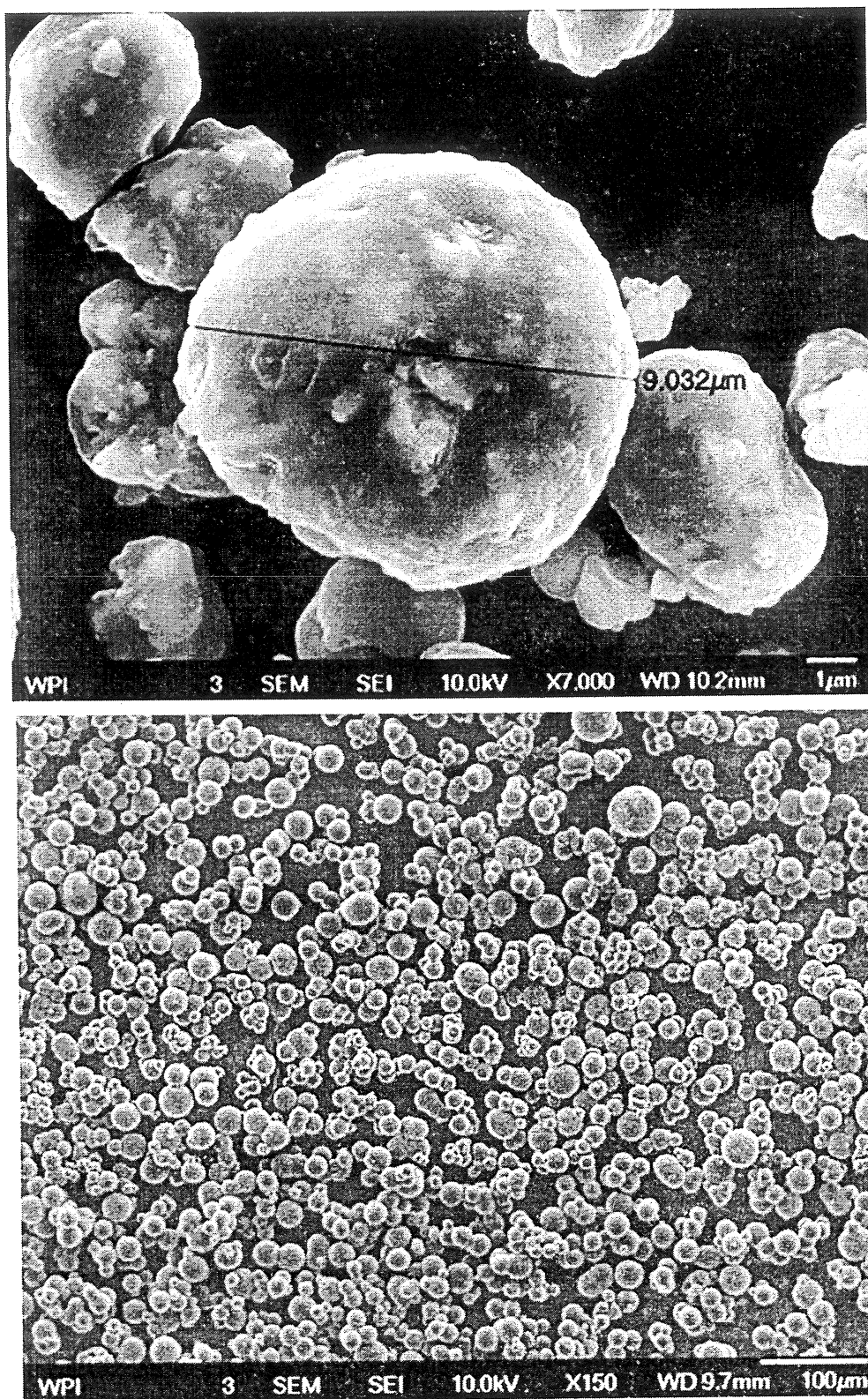
59 / 64

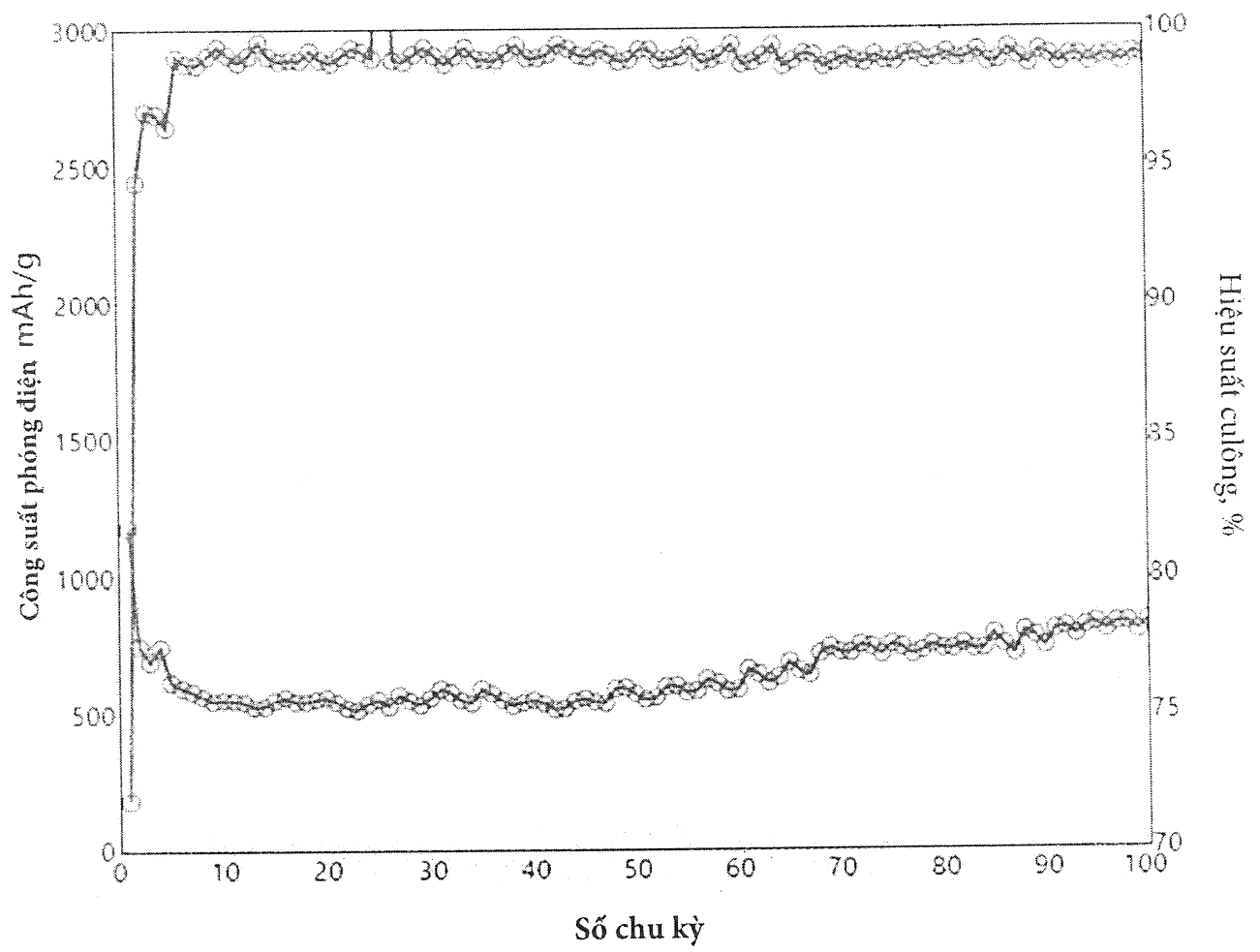
*FIG. 43*

**FIG. 44**

*FIG. 45*

*FIG. 46*

*FIG. 47*

**FIG. 48**