

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039132**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.12.08

(21) Номер заявки
201891516

(22) Дата подачи заявки
2017.01.10

(51) Int. Cl. **H01M 2/16** (2006.01)
H01M 10/04 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

(54) ЛИТИЙ-ИОННАЯ БАТАРЕЯ И СПОСОБ ЕЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

(31) **14/992,993; 14/993,003**

(32) **2016.01.11**

(33) **US**

(43) **2019.02.28**

(86) **PCT/US2017/012797**

(87) **WO 2017/123519 2017.07.20**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ДРИМВИВЕР ИНТЕРНЕШНЛ, ИНК.
(US)

(72) Изобретатель:
Морин Брайан Г. (US)

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) **US-A1-2014141336**

US-A1-2014141337

US-A1-2014134496

ZHANG ET AL.: "The effect of the charging protocol on the cycle life of a Li-ion battery", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 161, no. 2, 27 October 2006 (2006-10-27), pages 1385-1391, XP027938700, ISSN: 0378-7753 [retrieved on 2006-10-27] paragraphs [1], [2]

VERMA P. ET AL.: "A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 55, no. 22, 1 September 2010 (2010-09-01), pages 6332-6341, XP027215821, ISSN: 0013-4686 retrieved on 2010-06-01] paragraph [1]

(57) Раскрыт способ изготовления литий-ионной батареи. Способ включает следующие этапы: сборка элемента, имеющего внутренний объем, содержащий анод, катод и сепаратор; заполнение внутреннего объема элемента электролитом; присоединение анода и катода к зарядному устройству; зарядка элемента со скоростью зарядки, которая меньше или равна C/6, до достижения элементом максимального напряжения; и зарядка элемента при напряжении, которое выше, чем заданное напряжение, в течение более 6 ч. Настоящее изобретение также включает способ, согласно которому максимальное напряжение больше или равно 3,4 В. Настоящее изобретение также охватывает способ, согласно которому указанное напряжение больше чем 3,4 В. Получаемые батареи содержат эффективный и должным образом сформированный твердоэлектролитный межфазный слой.

B1**039132****039132****B1**

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу изготовления литий-ионной батареи, содержащей изолирующий (непроводящий) микропористый полимерный сепаратор для батареи, состоящий из одного слоя спутанных микроволокон и нановолокон. Общий способ изготовления является высокоэффективным и обеспечивает создание полноценного твердоэлектролитного межфазного слоя (SEI-слоя) на аноде батареи. Способ изготовления такого сепаратора, способ использования такого сепаратора внутри батареи и способ изготовления твердоэлектролитного межфазного слоя включены в объем охраны настоящего изобретения.

Уровень техники

На протяжении многих лет батареи используются для аккумуляции электрической энергии в удаленных местах и для применения в переносных средствах. В результате управляемого перемещения ионов между электродами (анодом и катодом) образуется схема электропитания, обеспечивая таким образом источник электроэнергии, который может быть использован, пока не будут исчерпаны избыточные ионы на одном электроде, после чего дальнейшая генерация электроэнергии прекращается. В последнее время созданы перезаряжаемые батареи для обеспечения увеличенных сроков службы для таких удаленных источников энергии, даже с необходимостью соединения таких батарей с другими источниками электроэнергии на определенный период времени. Однако в целом возможность многократного использования такой батареи открыла большие перспективы использования, в частности, в сотовом телефоне и ноутбуке, и, более того, возможности создания автомобилей, работающих исключительно на электроэнергии.

Такие батареи обычно содержат по меньшей мере пять различных компонентов. В корпусе (или контейнере) размещены остальные компоненты безопасным и надежным способом для предотвращения протечки наружу, а также контакта внешней среды с внутренней частью. В корпусе находятся анод и катод, надежно разделенные сепаратором, а также раствор электролита (маловязкая жидкость), которая транспортирует ионы через сепаратор между анодом и катодом. Перезаряжаемые батареи используются в настоящее время и предположительно будут использоваться в будущем в различных достаточно небольших переносных устройствах, но имеющих большой потенциал генерации электроэнергии, позволяющий им оставаться эффективными в течение продолжительных периодов между сеансами зарядки, вплоть до очень больших аккумуляторов, присутствующих, например, в автомобилях, которые содержат большие электроды (по меньшей мере в отношении площади поверхности), которые не должны контактировать друг с другом, и большое количество ионов, которые должны последовательно и постоянно проходить через мембрану для образования электрической цепи, необходимой для генерации электроэнергии, достаточной для работы двигателя автомобиля. Также функциональные возможности и многосторонность сепараторов для батареи в будущем должны отвечать определенным требованиям, которые еще не разработаны в современной промышленности.

В общих чертах, сепараторы для аккумуляторных батарей используются с тех пор, как появились батареи с закрытыми элементами, для обеспечения необходимой защиты от нежелательного контакта между электродами, а также для обеспечения эффективной транспортировки ионов внутри генерирующих энергию элементов. Как правило, такие материалы имеют пленочную структуру, достаточно тонкую для уменьшения веса и объема аккумуляторного устройства с одновременным приданием необходимых свойств, указанных выше. Такие сепараторы должны иметь другие характеристики, а также обеспечивать надлежащую работу батареи. Эти характеристики включают химическую стойкость, подходящую пористость ионных форм, эффективный размер пор для передачи электролита, надлежащую проницаемость, эффективную механическую прочность и способность сохранять размерную и функциональную стабильность под действием высоких температур (а также возможность отключения, если температура поднимается до чрезмерно высокого уровня).

В частности, материал сепаратора должен иметь достаточную прочность и стойкость, чтобы выдерживать различные условия. Прежде всего, сепаратор не должен рваться или протыкаться из-за напряжений, возникающих во время сборки батареи. Таким образом, общая механическая прочность сепаратора является чрезвычайно важной характеристикой, в частности, определяющей большую прочность материала на разрыв как в машинном, так и поперечном (т.е. под углом) направлениях, и позволяет изготовителю обращаться с таким сепаратором с большей легкостью и без жестких правил, направленных на предупреждение разрушения структуры сепаратора или ухудшения его характеристик во время такой критической процедуры, как сборка. Кроме того, с химической точки зрения, сепаратор должен выдерживать окислительную и восстановительную среду, присутствующую непосредственно внутри батареи, в частности, когда она полностью заряжена. Любое повреждение во время использования, в частности, в отношении прочности конструкции, допускающее протекание чрезмерно большого тока или межэлектродное касание, может лишить батарею способности генерировать электроэнергию и может привести ее полностью в нерабочее состояние. Таким образом, даже имея вышеуказанную способность выдерживать химический контакт, такой сепаратор также не должен терять стабильность размеров (т.е. не должен допускать коробления или расплава) или механическую прочность во время хранения, изготовления и использования по тем же причинам, указанным выше.

Однако в то же время сепаратор должен иметь надлежащую толщину по существу для поддержания высоких плотностей энергии и мощности самой батареи. Равномерная толщина также весьма важна для обеспечения длительного срока службы, поскольку любой неравномерный износ сепаратора препятствует надлежащему проходу электролита, а также повышает вероятность межэлектродного контакта.

Во всех литий-ионных батареях электролит является нестабильным в присутствии (углеродсодержащего) анода. По этой причине электролит разлагается и образует на аноде поверхностный слой, называемый твердоэлектролитным межфазным слоем, который образуется на поверхности анода из разложенного и полимеризованного электролита. Этот слой предотвращает дополнительное разложение электролита и является проводящим для ионов лития, обеспечивая таким образом возможность неоднократных зарядки и разрядки батареи.

С обычными литий-ионными сепараторами, размер пор которых составляет 0,01 мкм, или 10 нм, формирование SEI-слоя происходит медленно из-за медленного перемещения электролита к поверхности анода. Таким образом, сепаратор действует в качестве регулятора процесса формирования SEI-слоя.

В промышленных условиях изготовители стремятся максимально ускорить этот процесс, используя минимальный ток и самое низкое напряжение для минимизации времени и стоимости этого процесса и максимизации использования оборудования.

В случае нетканых сепараторов, у которых размер пор составляет больше чем 10 нм, т.е. порядка 200-500 нм, формирование SEI-слоя не зависит от размера пор сепаратора и происходит быстрее. В этом случае образуется слой, который является неровным и оставляет большое количество открытых мест, т.е. не полностью защищает анод, в результате чего возникает возможность дальнейшего разложения. Таким образом, процесс формирования SEI-слоя для сепараторов из нетканого материала занимает больше времени, и сам процесс зависит от силы электрического тока, а не от размера пор сепаратора. Кроме того, некоторые нетканые сепараторы выполнены из такого материала и имеют такую пористость, при которых SEI-слой может наращиваться непосредственно на нетканых волокнах, и процесс формирования должен продолжаться достаточное количество времени и требует достаточного тока для обеспечения возможности этого формирования, которое на нетканых волокнах может проходить медленнее, чем на электродах.

Одна из проблем состоит в том, что если для литий-ионных батарей с нетканым сепаратором или каким-либо сепаратором, имеющим высокую пористость и увеличенный размер пор, используется "обычный" процесс формирования, SEI-слой не образуется полностью, и некоторые участки анода все еще остаются открытыми для электролита. Если это происходит, когда элемент извлечен из процесса формирования (отсоединен электрически), SEI-слой продолжает наращиваться, и этот процесс будет поглощать заряд элемента. Такое продолжение формирования SEI-слоя может быть ошибочно интерпретировано как "мягкое короткое замыкание" внутри элемента и может привести к значительному саморазряду, пока элемент не сформируется должным образом.

Для батарей, содержащих такой сепаратор, должен быть использован правильный зарядный цикл для создания достаточного твердоэлектролитного межфазного слоя (SEI) на аноде батареи и также непосредственно на волокнах сепаратора. Такой цикл может включать подачу первого тока в батарею во время первой части цикла для осаждения электролита на аноде должным образом. Во второй части цикла может быть использован второй ток. Также во время начального формирования твердоэлектролитного межфазного слоя может потребоваться пропитка при высоком напряжении для достижения низкого начального саморазряда.

Действующие до настоящего времени стандарты сегодня не соответствуют указанным критическим ограничениям, относящимся к осаждению твердоэлектролитного межфазного слоя. Таким образом, все еще существует потребность в обеспечении параметров осаждения, которые обеспечивают создание достаточного твердоэлектролитного межфазного слоя на аноде батареи. В настоящее время такой способ изготовления в указанной степени еще не исследован в области сепараторов для аккумуляторной батареи. Также эффективный достаточно простой и не вызывающий затруднений способ изготовления батареи, обеспечивающий достаточное напряжение пропитки и ток, достаточный для транспортировки электронов и осаждения электролита, является желательным в области изготовления перезаряжаемой батареи; до настоящего времени такой способ не разработан.

Сущность изобретения

Ввиду вышеуказанных недостатков литий-ионных батарей известных типов, в настоящее время представленных в уровне техники, настоящее изобретение обеспечивает усовершенствованную литий-ионную батарею и способ ее изготовления, которые преодолевают вышеуказанные недостатки и отрицательные стороны уровня техники. Также общая цель настоящего изобретения, которое подробно описано ниже, состоит в создании новой и усовершенствованной литий-ионной батареи и способа ее изготовления, которые имеют все преимущества над уровнем техники, описанным выше, а также множества новых признаков, результатом чего является литий-ионная батарея, которая не предполагается, не представлена очевидной, не предложена или даже не подразумевается уровнем техники как по-отдельности, так и в любой комбинации вышесказанного.

Отличительное преимущество настоящего изобретения состоит в простоте изготовления литий-

ионной батареи с эффективным и должным образом сформированным твердоэлектролитным межфазным слоем. Еще одно отличительное преимущество настоящего изобретения состоит в том, что ток, а не размер пор сепаратора, ограничивает скорость формирования твердоэлектролитного межфазного слоя. Еще одно отличительное преимущество настоящего изобретения состоит в том, что медленный процесс и высокое напряжение позволяют изготовить однородное и полное покрытие анода батареи.

Литий-железо-фосфатные (LFP) элементы имеют высокие характеристики скорости зарядки, хороший циклический ресурс и превосходную безопасность по сравнению с другими литий-ионными батареями (LIB). Нередко они конкурируют со свинцово-кислотными батареями в вариантах применения, таких как электровелосипеды, системы резервного электропитания и аварийного энергоснабжения (UPS), электропитание легких электротранспортных средств (вилочных электропогрузчиков, гольфкаров и т.п.) и сетевое накопление энергии. В этих вариантах применения они имеют значительные преимущества в отношении циклического ресурса, плотности энергии и скорости приема заряда. Однако они имеют недостатки, относящиеся к стоимости и безопасности. Преобразование этих элементов от полиолефиновых сепараторов к сепараторам Dreamweaver (DWI) Silver увеличит как безопасность, так и стоимость элементов, повышая их конкурентоспособность на указанных рынках. Это изменение также улучшит рабочие характеристики литий-железо-фосфатных (LFP) элементов в других вариантах применения, таких как инструменты с электрическим приводом, электробусы и т.п., где они сравнимы с никель-металлгидридными (NiMH) или другими литий-ионными батареями (LIB).

Однако некоторые начальные попытки прямой замены привели к высокому саморазряду после начального формирования элементов. Эти элементы имеют эксплуатационные характеристики, равные или лучшие во всех других отношениях, включая циклический ресурс, высокий температурный циклический ресурс, разрядную емкость при различных скоростях зарядки до 9C и выдерживающие полный набор испытаний на безопасность, включая термокамеру (150-190°C), перегрузку, короткое замыкание и протыкание гвоздем. После многократных циклов элементы также показали низкий саморазряд. Таким образом, стало очевидным, что возникли различия в начальном ресурсе элемента, и имело смысл исследовать формирование SEI-слоя в качестве средства для снижения начального саморазряда элементов.

Соответственно настоящее изобретение относится к способу изготовления литий-ионной батареи. Способ включает следующие этапы: сборка элемента, имеющего внутренний объем, содержащий анод, катод и сепаратор; заполнение внутреннего объема элемента электролитом; присоединение анода и катода к зарядному устройству; зарядка элемента со скоростью зарядки, которая меньше чем или равна C/6, пока элемент не достигнет максимального напряжения; и зарядка элемента при напряжении, которое выше, чем заданное напряжение, в течение более 6 ч. Настоящее изобретение также включает способ, согласно которому указанное напряжение больше или равно 3,4 В. Настоящее изобретение также включает способ, согласно которому указанное напряжение больше чем 3,4 В.

Такой способ изготовления еще не исследован в уровне техники перезаряжаемой батареи, в частности, в отношении способности обеспечения достаточного твердоэлектролитного межфазного слоя, который может уменьшать саморазряд перезаряжаемой батареи. Использование тока является особенно важным, так что конкретные параметры обеспечивают достаточный твердоэлектролитный межфазный слой таким образом, что идеальный приложенный ток составляет не больше чем C/4, предпочтительно не больше чем C/6 и более предпочтительно не больше чем C/10 (где C - скорость зарядки, необходимая для зарядки элемента до полной емкости за один час). Кроме того, использование напряжения также является очень важным, поскольку конкретные параметры обеспечивают создание достаточного твердоэлектролитного межфазного слоя, так что идеальное напряжение составляет больше чем 3,3 В, предпочтительно 3,6 В и более предпочтительно 3,9 В. Кроме того, использование тока, необходимого для поддержания напряжения больше 3,6 В в течение достаточного количества времени, происходит в течение больше чем 6 ч, предпочтительно больше чем 9 ч, более предпочтительно больше чем 12 ч. Этот процесс обеспечивает возможность образования SEI-слоя со скоростью, которая ограничена током (но не размером пор сепаратора), и также обеспечивает возможность медленного процесса при высоком напряжении, которое продолжает действовать, для заполнения любых промежутков на поверхности анода и достижения равномерного полного покрытия анода.

Кроме того, следует отметить, что несмотря на то, что в настоящем изобретении описан однослойный сепаратор, содержащий микроволокна и нановолокна, использование множества слоев такой тканевой структуры или одного слоя описанной ткани сепаратора для батареи по меньшей мере с одним другим слоем отличающегося типа ткани также могут быть применены в настоящем изобретении и попадают в объем охраны всего настоящего изобретения, описанного в настоящей заявке.

Такие сепараторы для батареи, описанные в настоящей заявке, являются явно пригодными для усовершенствования известных первичных и перезаряжаемых батарей, но также могут использоваться для других форм электролитопроводящих технологий аккумулялирования энергии, таких как конденсаторы, суперконденсаторы и ультраконденсаторы. Действительно, управление, обеспечиваемое размером пор у таких сепараторов согласно настоящему изобретению, позволяет значительно снизить потери энергии, увеличить энергоотдачу и улучшить другие характеристики этих устройств.

Кроме того, такие сепараторы для батареи, которые включают формирование SEI-слоя непосред-

венно на волокнах, имеют уменьшенный размер пор, необходимый для хорошего разделения. Поскольку SEI-слой, как известно, является проводящим для ионов лития, сепараторы с SEI-слоем, образованным на них, также имеют высокую ионную проводимость, необходимую для быстрой и эффективной зарядки и разрядки устройства.

Эти и другие объекты настоящего изобретения, наряду с различными признаками новизны, которые характеризуют настоящее изобретение, определены в приложенной формуле, которая включена в состав настоящего изобретения и является его частью. Для лучшего понимания настоящего изобретения, его эксплуатационных преимуществ и конкретных задач, решенных его использованиями, ссылка выполнена на сопроводительные чертежи и текстовый материал, в котором описаны варианты реализации настоящего изобретения.

Краткое описание чертежей

Новые признаки, представляющие характеристику раскрытого объекта настоящего изобретения, сформулированы в пунктах формулы, приложенной ниже. Однако сам раскрытый объект настоящего изобретения, а также предпочтительный режим его использования, его дополнительные задачи и преимущества будут лучше поняты после прочтения следующего ниже подробного описания приведенного в качестве примера варианта реализации в соединении с сопроводительными чертежами, на которых

на фиг. 1 схематически представлен твердоэлектролитный межфазный слой на углеродсодержащем аноде литий-ионной батареи;

на фиг. 2 и 3 показаны микрофотографии, полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) на уровнях усиления 1000 и 2000, одного потенциально предпочтительного варианта реализации структуры сепаратора для батареи, выполненного из нетканого материала на основе микроволокон/нановолокон;

на фиг. 4 и 5 показаны СЭМ-микрофотографии, полученные на уровнях усиления 5000 и 10000, еще одного потенциально предпочтительного варианта реализации структуры сепаратора для батареи из нетканого материала на основе микроволокон/нановолокон согласно настоящему изобретению;

на фиг. 6 показан график, отображающий сравнение емкости после саморазряда и напряжение открытой ячейки после саморазряда для элементов, выполненных с электродами от изготовителя А;

на фиг. 7 показана гистограмма, отображающая влияние параметра формирования на емкость элемента после формирования для элементов от изготовителя А;

на фиг. 8 показана гистограмма, отображающая влияние параметра формирования на остаточную емкость после саморазряда для элементов, выполненных с электродами от изготовителя А;

на фиг. 9 показан график, отображающий взаимную корреляцию между временем первоначальной зарядки и саморазрядом в литий-ионных батареях для элементов, выполненных с электродами от изготовителя А;

на фиг. 10 показан график, отображающий сравнение емкости (мА·ч) после саморазряда и напряжения (В) после саморазряда для элементов, выполненных с электродами от изготовителя В;

на фиг. 11 показана гистограмма, отображающая действие параметра формирования на емкость элемента после формирования для элементов, выполненных с электродами от изготовителя В;

на фиг. 12 показана гистограмма, отображающая действие параметра формирования на остаточную емкость после саморазряда для элементов, выполненных с электродами от изготовителя В;

на фиг. 13 показан график, отображающий взаимную корреляцию между временем первоначальной зарядки и саморазрядом в литий-ионных батареях для элементов, выполненных с электродами от изготовителя В;

на фиг. 14 и 15 показаны СЭМ-микрофотографии приведенного для сравнения известного сепаратора CELGARD® 2400, полученные при уровне усиления 15000 до и после разборки литий-железо-фосфатного элемента и не имеющие заметного формирования SEI-слоя на сепараторе;

на фиг. 16 показана СЭМ-микрофотография сепаратора Dreamweaver Silver 25, полученная при уровне усиления 5000 перед вставкой в литий-железо-фосфатный элемент;

на фиг. 17 и 18 показаны СЭМ-микрофотографии сепараторов Dreamweaver Silver 25, полученные при уровнях усиления 3000 и 5000 после разборки литий-железо-фосфатного элемента, имеющие значительное формирование SEI-слоя на сепараторе;

на фиг. 19 представлен график, показывающий кривые 2-ух и 50-ти циклов зарядки-разрядки литий-железо-фосфатных элементов, циклически обрабатываемых при напряжении от 2,4 до 3,6 В, для сравнения элементов, выполненных с сепараторами CELGARD® 2400 и Dreamweaver Silver 25;

на фиг. 20 представлен график, показывающий емкость в течение первых 50 циклов литий-железо-фосфатных элементов, циклически обрабатываемых в режиме 1С при напряжениях от 2,4 до 3,6 В, для сравнения элементов, выполненных с известным сепаратором CELGARD® 2400 и сепаратором Dreamweaver Silver 25 согласно настоящему изобретению;

на фиг. 21 представлен график, показывающий скоростные характеристики подобных элементов в режимах 1С, 2С и 4С, также для сравнения элементов, выполненных с известным сепаратором CELGARD® 2400 и сепаратором Dreamweaver Silver 25 согласно настоящему изобретению;

на фиг. 22 показан разобранный вид перезаряжающейся литий-ионной батареи согласно настоящему изобретению, которая содержит сепаратор для батареи согласно настоящему изобретению.

Одинаковые позиционные номера относятся к одинаковым частям на всех чертежах.

Подробное описание изобретения

Все признаки этого изобретения и его предпочтительных вариантов реализации подробно описаны ниже со ссылкой на сопроводительные, но не ограничивающие чертежи и иллюстративные примеры.

Определения.

Твердоэлектролитный межфазный слой (SEI-слой) - слой материала, образованного на углеродсодержащем аноде в результате разложения электролита.

Формирование - процесс, используемый для создания SEI-слоя, в целом определяемый присоединением элемента к зарядному устройству, выполненному с возможностью управления током и напряжением и зарядкой элемента согласно заданному профилю напряжения и тока.

Углеродсодержащий анод - это электрод, выполненный с возможностью приема ионов лития и включающий углеродсодержащие материалы, такие как графит, твердый углерод, активированный уголь и другие, в целом используемые в изготовлении литий-ионных батарей. Анодом в целом является покрытие на проводящем материале, который используется для распространения и сбора электронного тока и называется токосборником. Общеупотребительным материалом для токосборника анода является медная фольга.

Катод - это электрод, выполненный с возможностью приема ионов лития, которые в целом содержат композиции окиси лития, такие как литий-железо-фосфат, углекислый литий, никелевый карбонат марганца и другие композиции, в целом используемые в данной области техники. В других случаях могут использоваться композиции на основе серы, шпинели, литиевая окись марганца и другие композиции, известные в данной области техники. Катоды в целом также имеют токосборник, который в современной практике является алюминиевой фольгой.

Электролит - это жидкость, в которой могут быть растворены соли лития и которая используется для транспортировки ионов лития от анода к катоду. Примеры включают этиленкарбонат, пропиленкарбонат, диэтилкарбонат, диметилкарбонат, смеси всех веществ из указанных выше и другие вещества. Электролиты также могут содержать добавки и, в частности, добавки, облегчающие формирование SEI-слоя.

С-параметр - определяется током, требуемым для зарядки элемента до полной емкости. 1C - скорость зарядки, при которой требуемый ток является достаточным для зарядки элемента до полной емкости за один час и которая в целом равна емкости C элемента, разделенной на один час. Таким образом, для элемента емкостью 1 А·ч ток зарядки при скорости 1C составляет 1А. Скорость 2C зарядки соответствует удвоенному такому току, и скорость зарядки 0,5C соответствует половине этого тока.

Изготовление микроволокна и нановолокна.

Как указано выше, микроволокно может быть выполнено из любого полимера (или смеси полимеров), который имеет подходящую стойкость к химическому воздействию и термостойкость, отвечающие внутренним условиям элемента, а также способность образовывать подходящие волокнистые структуры в указанных диапазонах. Такие волокна также могут иметь потенциальную способность выдерживать обработку фибриллизацией или подобной технологией для увеличения площади поверхности самих волокон для облегчения запутывания во время изготовления нетканого материала. Такие волокна могут быть выполнены давно известными способами изготовления волокна, такими как формование из расплава, мокрое прядение, формование из раствора, выдувание расплава и т.п. Кроме того, такие волокна могут начинаться как двухкомпонентные волокна и иметь размер и/или форму, уменьшаемые или изменяемые в процессе дальнейшей обработки с получением таких волокон, как волокна типа сегментированного пирога (splittable pie fibers), волокна типа "острова в море" (islands-in-the-sea) и т.п. Такие волокна могут быть разрезаны на отрезки соответствующей длины для дальнейшей обработки, длина которых может составлять меньше чем 50 мм, или меньше чем 25 мм, или даже меньше чем 12 мм. Такие волокна также могут иметь увеличенную длину для придания улучшенной технологичности или повышенной прочности, более подходящей для отрезков, имеющих длину более чем 0,5 мм, более чем 1 мм или даже более чем 2 мм. Такие волокна также могут быть фибриллированы в волокна уменьшенного размера или волокна, которые предпочтительно образуют нетканые материалы, полученные влажным формованием.

Нановолокна для использования в настоящем изобретении могут быть выполнены в соответствии с различными давно известными технологиями, такими как "острова в море", центрифугальное прядение, электроспиннинг, пленочное или волоконное фибриллирование и т.п. Компании, такие как Teijin и Hills, поставляют потенциально предпочтительные нановолокна типа "острова в море" (нановолокна компании Teijin поставляются как волокна NanoFront из полиэтилентерефталата диаметром 500-700 нм). Компании, такие как Dienes и FiberRio, поставляют оборудование для изготовления нановолокон с использованием технологии центрифугального прядения. Компания Xanofi поставляет волокна и оборудование для его изготовления с использованием технологии дисперсии жидкости с высокой сдвиговой скоростью. Полиарамида в форме нановолокна, изготавливаемые компанией DuPont, показывают превосходную жаростойкость, а также другие особенно предпочтительные свойства.

Изготовление нановолокна способом электроспиннинга осуществляется в компаниях DuPont, E-Spin Technologies или с использованием оборудования, поставляемого с этой целью компанией Elmarco. Нановолокна, фибриллированные из пленок, раскрыты в патентах США №№ 6110588; 6432347 и 6432532, которые посредством ссылки полностью включены в настоящий документ. Нановолокна, фибриллированные из других волокон, могут быть изготовлены путем абразивной обработки с высокой сдвиговой скоростью. Нановолокна, выполненные из фибриллированных целлюлозных и полиакрилонитрильных волокон, поставляются компанией Engineered Fiber Technologies под фирменным знаком EFTEC™. Любые такие нановолокна также могут быть подвергнуты разрезанию и суспендированию с высокой сдвиговой скоростью для разделения волокон и обеспечения возможности их мокрой выкладки с целью получения нетканого материала. Такая обработка с высокой сдвиговой скоростью может осуществляться как в присутствии необходимых микроволокон, так и без них.

Нановолокна, полученные фибриллированием, в целом имеют поперечное аспектное отношение (отношение длины коротких волокон к их диаметру), которое отличается от волокон, первоначально выполненных как нановолокна типичным способом (например, в соответствии с технологией "острова в море"). Одно такое поперечное аспектное отношение подробно описано в патенте США № 6110588, который посредством ссылки полностью включен в настоящий документ. Также согласно одному предпочтительному варианту реализации нановолокна имеют поперечное аспектное отношение больше чем 1,5:1, предпочтительно больше чем 3,0:1, более предпочтительно больше чем 5,0:1.

Также волокна из акриловой смолы, полиэстера, целлюлозы и полиолефина являются особенно предпочтительными для этой цели, причем потенциально наиболее предпочтительными являются фибриллированные волокна из акриловой смолы и целлюлозы. Однако опять же, это предлагается исключительно как свидетельство относительно потенциально предпочтительного типа полимера для этой цели и не предназначено для ограничения объема охраны возможных полимерных материалов или полимерных смесей, используемых для этой цели.

На фиг. 1 схематически показан твердоэлектролитный межфазный слой, сформированный на углеродсодержащем аноде литий-ионной батареи.

В литий-ионных батареях электролит является нестабильным в присутствии анода (углеродсодержащего анода). Из-за этого электролит разлагается и образует на аноде поверхностный слой, называемый твердоэлектролитным межфазным слоем, который формируется на поверхности анода из разложенного и полимеризованного электролита. Этот слой также предотвращает разложение электролита и является проводящим для ионов лития, обеспечивая таким образом возможность многократного заряжения и разряжения батареи.

В случае обычных сепараторов ионов лития с размером пор 0,01 мкм, или 10 нм, формирование SEI-слоя происходит медленно из-за медленного перемещения электролита к поверхности анода. Таким образом, сепаратор действует в качестве регулятора процесса формирования SEI-слоя.

В промышленных условиях изготовители пытаются осуществлять этот процесс как можно быстрее, используя минимальный ток и самое низкое напряжение для минимизации времени и расходов, связанных с этим процессом, и максимизации использования оборудования.

В случае с неткаными сепараторами, которые имеют размер пор больше чем 10 нм, а чаще порядка 200-500 нм, формирование SEI-слоя не зависит от размера пор сепаратора и происходит быстрее. В этом случае образуется слой, который является неровным, более открытым и полностью не защищает анод, допуская возможность дальнейшего разложения. Таким образом, для образования SEI-слоя в случае сепараторов из нетканых материалов требуется больше времени.

Одна из проблем состоит в том, что если используется "обычный" процесс формирования литий-ионных батарей с нетканым сепаратором или каким-либо другим сепаратором, имеющим высокую пористость и большой размер пор, SEI-слой образуется не полностью, и области анода все еще остаются открытыми для электролита. Если это происходит, когда элемент извлечен из процесса формирования (отсоединен электрически), SEI-слой продолжает формироваться, и в этом процессе расходуется заряд элемента. Такое продолжение формирования SEI-слоя может быть ошибочно истолковано как "мягкое короткое замыкание" ("soft short") внутри элемента и может привести к быстрому саморазряду, пока элемент не сформирован должным образом.

Одним потенциально предпочтительным вариантом реализации исходной комбинации микроволокна и нановолокон являются волокна EFTEC™ A-010-4 из фибриллированного полиакрилонитрила (фиг. 2 и 3), которые имеют большое количество нановолокон, а также остаточные микроволокна. Результирующие нановолокна, присутствующие в таком сочетании, являются результатом фибриллирования исходных микроволокон. Нетканые листы, выполненные из этих материалов, показаны на фиг. 2 и 3. Например, эти волокна могут использоваться в качестве основного материала, к которому могут быть добавлены дополнительные микроволокна или дополнительные нановолокна для управления размером пор и другими свойствами нетканого материала, или такой материал может быть использован непосредственно в качестве сепаратора из нетканого материала для батареи. Примеры таких листов с добавленными дополнительными микроволокнами показаны на фиг. 4 и 5. Типичные свойства акриловых микро/нановолокон показаны ниже в табл. 1.

Таблица 1

Свойства акрилового микро/нановолокна	
Плотность, г/см ³	1,17
Прочность при растяжении, МПа	450
Модуль упругости, ГПа	6,0
Удлинение, %	15
Типичная длина волокна, мм	4,5-6,5
Садкость массы по канадскому стандарту, мл	10-700
Удельная поверхность БЭТ (по методу Брунауэра-Эммета-Теллера), м ² /г	50
Равновесная влажность, %	<2,0
Поверхностный заряд	Анионный

Другим потенциально предпочтительным вариантом реализации исходного сочетания микроволокон и нановолокон являются фибриллированные целлюлозные волокна EFTEC™ L-010-4 (фиг. 2 и 3), которые имеют большое количество нановолокон, а также остаточные микроволокон. Результирующие нановолокна, присутствующие в таком сочетании, являются результатом фибриллирования исходных микроволокон. Например, эти волокна могут использоваться в качестве основного материала, к которому могут быть добавлены дополнительные микроволокон или дополнительные нановолокна для управления размером пор и другими свойствами нетканого материала, или такой материал может быть непосредственно использован в качестве сепаратора из нетканого материала для батареи.

Такие волокна по существу присутствуют, как описано выше, в пульпообразной композиции, таким образом облегчая их ввод в схему изготовления нетканого материала влажным формованием.

Способ изготовления нетканых материалов.

Ниже оценены сочетания материалов для обеспечения различных концентраций обоих компонентов до их совместного ввода в процесс изготовления влажным формованием. Листы ручного отлива могут быть выполнены по методу испытания Т-205 согласно рекомендации TAPPI, который посредством ссылки полностью включен в настоящий документ (этот метод в основном, как описано выше, включает их смешивание в композиции водного растворителя с очень высокой концентрацией и при высокой сдвиговой скорости, что обычно используется при изготовлении влажным формованием и описано как "рафинирование" волокон, и, наконец, укладку влажной структуры на плоскую поверхность для испарения растворителя).

Подобие структур нетканых материалов на фиг. 4 и 5 (большие микроволокон и меньшие нановолокон) является очевидным, и уменьшенное количество нановолокон в этих структурах также является очевидным на этих микрофотоснимках.

Способ изготовления и формирования элемента, как представлено в табл. 3, включает следующие этапы:

Сушка сепаратора для удаления остаточной воды в воздушно-сушильном шкафу, конвекционной сушильной камере, камере с принудительной подачей воздуха, вакуумном сушильном шкафу или другом сушильном шкафу, известном в данной области техники. Этот этап является менее необходимым и также имеет ограничения по температуре для сепараторов из полиолефина. В случае нетканого сепаратора остаточная вода может быть удалена из листов ручной укладки сушкой в сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре 100°C. Более предпочтительно такая сушка должна продолжаться в течение 3 ч или наиболее предпочтительно в течение 12 ч. Более предпочтительной является температура 110°C, и самой предпочтительной является температура 130°C. Для материала в рулонах время и требуемая температура могут зависеть от размера и укладки рулона, но в целом время сушки в течение 12 ч при температуре 100°C может быть достаточным. Однако температура 110°C может быть более предпочтительной для сушки, и самой предпочтительной может быть температура 130°C. Кроме того, время сушки в течение 24 ч может быть более предпочтительным для удаления остаточной влаги, и наиболее предпочтительным является время сушки 48 ч.

Сборка элементов.

Сборка может быть выполнена согласно любому известному способу и для любой формы элемента. Процедуры могут включать намотку, пакетирование, ламинирование или другие операции. Форматы элемента могут включать цилиндрические элементы различных форм и размеров, хорошо известных в данной области техники, а также полимерные элементы и призматические элементы, оба из которых также могут иметь формы и размеры, хорошо известные в данной области техники.

Сушка элементов.

В некоторых случаях для удаления последней остаточной влаги из анода, катода и сепаратора элемент сушат, что может быть сделано в воздушно-сушильном шкафу, конвекционной сушильной камере, камере с принудительной подачей воздуха или вакуумном сушильном шкафу. Это может быть сделано при температуре 100°C или более высокой температуре, например предпочтительно 110°C и наиболее предпочтительно 130°C.

Заполнение элементов электролитом.

Заполнение может быть осуществлено любым способом, подходящим для доставки электролита во внутреннюю часть элемента, и множество способов хорошо известны в данной области техники. Электролит может быть любым электролитом, подходящим для литий-ионной батареи, который в целом содержит смесь органических растворителей, а также соль лития и противоионы (обменивающиеся ионы). Примеры органических растворителей включают этиленкарбонат, карбонат метилена, диэтилкарбонат, диметилкарбонат и пропиленкарбонат. Примером соли лития является LiPF_6 . Согласно еще одному варианту реализации могут использоваться ионные жидкости, которые обеспечивают преимущества, такие как повышенная жаростойкость и высокая электропрочность.

Формирование.

После этого собранные и заполненные элементы должны пройти процесс первоначальной зарядки для образования SEI-слоя и зарядки элементов. Такое формирование включает различные этапы зарядки, которые могут быть определены их профилем тока и напряжения, как описано выше. Этот формирующий профиль тока и напряжения может содержать паузы в различных точках профиля зарядки, в течение которых может действовать постоянное напряжение или плавающее напряжение. Использование тока является особенно важным, поскольку конкретные параметры обеспечивают создание достаточного твердоэлектролитного межфазного слоя, так что идеальный приложенный ток должен быть не больше чем $C/4$, предпочтительно не больше чем $C/6$ и более предпочтительно не больше чем $C/10$ (где C - скорость зарядки, необходимая для зарядки элемента до полной емкости за один час). Кроме того, использование напряжения также является очень важным, поскольку конкретные параметры обеспечивают создание достаточного твердоэлектролитного межфазного слоя, так что идеальное напряжение составляет больше чем 3,3 В, предпочтительно 3,6 В и более предпочтительно 3,9 В. Кроме того, использование тока, необходимого для поддержания напряжения больше 3,6 В в течение достаточного количества времени, происходит в течение больше чем 6 ч, предпочтительно больше чем 9 ч, более предпочтительно больше чем 12 ч. Этот процесс обеспечивает возможность образования SEI-слоя со скоростью, которая ограничена током (но не размером пор сепаратора), и также обеспечивает возможность медленного процесса при высоком напряжении, которое продолжает действовать для заполнения любых промежутков на поверхности анода и достижения равномерного полного покрытия анода.

Элементы, сформированные в этом процессе, также отличаются тем, что SEI-слой образуется непосредственно на сепараторе, а не только на аноде, что не происходит в случае с известными сепараторами из полиолефина. Это хорошо видно на примере известных сепараторов из полиолефина, представленных на фиг. 14 и 15, на которых показан сепаратор марки CELGARD® 2400 до его вставки в элемент и после 29 циклов в элементе типа LFP (литий-железо-фосфатный элемент, LiFePO_4). В случае нетканых сепараторов SEI-слой может быть выполнен при условиях, подходящих для образования слоя непосредственно на сепараторе, как это может быть очевидным из сравнения между фиг. 16, на котором показан сепаратор перед размещением в элементе, и фиг. 17 и 18, на которых показан сепаратор после 29 циклов в элементе LFP, и на которых явно виден сформированный на сепараторе SEI-слой. Как показывают кривые зарядки-разрядки на фиг. 19, циклический ресурс, показанный на фиг. 20, и скоростные характеристики, показанные на фиг. 21, даже с SEI-слоем непосредственно на сепараторе проводимость сепаратора и электролита и SEI-слоя выше, чем у сепараторов марки CELGARD® 2400, что приводит к более высокой разрядной емкости, уменьшенной величине разложения при циклической работе и более высоким скоростным характеристикам.

Создание SEI-слоя на сепараторе может иметь различные формы. Как таковой, SEI-слой может быть виден на СЭМ-микрофотографиях (микрофотографиях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа), включающих области, в которых по существу все поры, присутствующие на СЭМ-микрофотографиях исходного сепаратора, являются заполненными. SEI-слой также может содержать области, в которых нановолокна, присутствующие на СЭМ-микрофотографиях исходного сепаратора, не наблюдаются, поскольку они встроены в SEI-слой. SEI-слой литий-ионного элемента, как известно, выполнены из разложенного электролита и потому содержат соль лития, используемую при их изготовлении, содержащую большое количество фтора и фосфора, которое может быть измерено с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, или EDS. Такие сепараторы могут содержать области, которые имеют уровень фосфора, измеренный с использованием EDS, больше чем 1,5%, предпочтительно больше чем 2,0%, более предпочтительно больше чем 2,5%. Такие сепараторы также могут содержать области, которые имеют уровень фтора, измеренный с использованием EDS, больше чем 5%, предпочтительно больше чем 7%, более предпочтительно больше чем 9%.

Примеры

Сепаратор марки Dreamweaver Silver выполнен способом, описанным в патенте США № 8936878, который посредством ссылки полностью включен в настоящий документ. Примерами, использованными в этих испытаниях, являются сепаратор Dreamweaver Silver 25, содержащий наноприбриллированные волокна из полиакрилонитрила марки EFTec A-010-04, наноприбриллированные целлюлозные волокна марки EFTec L-010-04 и волокна из полиэтилентерефталата длиной 5 мм и весовым номером 0,3 денье на непрерывное элементарное волокно. Характеристики этого сепаратора приведены в табл. 2 ниже.

Таблица 2

Основные свойства мембраны	Единица измерения	Dreamweaver Silver™ 25
Толщина (при 12,6 фунта на кв. дюйм)	мкм	27
Толщина (при 25 фунтах на кв. дюйм)	мкм	26
Воздухопроницаемость по Герли (JIS)	сек	80
Пористость	%	56%
Размер пор	мкм	1,1
Усадка в поперечном направлении @ 160 C	%	0
Усадка в машинном направлении @ 160 C	%	2
Прочность в поперечном направлении	кгс/см ²	175
Прочность в машинном направлении	кгс/см ²	330
Модуль Юнга	кгс/см ²	23000
Температура сохранения механической целостности при плавлении	°C	300
Стойкость на прокол	г	280
Содержание влаги	%	3,7%

Была измерена толщина ткани, после чего ткань разрезали на фрагменты подходящих размеров и форм для размещения внутри литий-ионных элементов перезаряжаемой батареи. Однако перед таким размещением образцы тканей для сепаратора батареи были исследованы и испытаны в отношении различных свойств, касающихся их способности функционировать в качестве подходящих сепараторов для батареи. Кроме того, были представлены сравнительные примеры мембран из нановолокна для сепаратора для батареи согласно патенту США № 7112389, который посредством ссылки полностью включен в настоящий документ, а также пленок для сепаратора для батареи от компании CELGARD, из отчетов об испытаниях в рамках вышеуказанного патента и из литературы о продукции компании CELGARD.

Основной анализ и испытание сепаратора батареи.

Ниже приведены следующие протоколы испытаний:

Пористость была вычислена по способу, описанному в патенте США № 7112389, который посредством ссылки полностью включен в настоящий документ. Результаты представлены в %, которые относятся к части массы сепаратора, которая заполнена воздухом или нетвердыми материалами, такими как электролит, когда сепаратор находится в батарее.

Воздухопроницаемость по Герли была измерена согласно способу испытания TAPPI T460, который посредством ссылки полностью включен в настоящий документ. В качестве измерительного прибора для этого испытания использовался денсиметр Герли модель 4110. Для проведения испытания образец был введен и зафиксирован в денсиметре. Цилиндр поднимали до линии 100 см³ (100 мл) и затем позволяли ему опускаться под собственным весом. Регистрировали время (в секундах), которое требуется для прохождения 100 см³ воздуха через образец. Результаты сообщены в секундах/100 см³, которые являются временем, необходимым для прохождения 100 см³ воздуха через сепаратор.

Средний эффективный размер пор был определен в соответствии со "Стандартным методом испытаний для получения характеристик размера пор мембранных фильтров с использованием автоматизированного жидкостного порозиметра" согласно стандарту ASTM E-1294, в котором применен автоматизированный способ на основе температуры начала кипения согласно стандарту ASTM F 316 с использованием капиллярного потокового порозиметра. Испытания были выполнены компанией Porous Materials, Inc., Итака, Нью-Йорк.

Воздухопроницаемость сепаратора определяли путем измерения времени, требуемого для пропускания фиксированного объема воздуха через стандартную область под легким давлением. Процедура описана в ASTM D-726-58.

Экспериментальная часть: изготовитель А элемента.

Промышленные литий-железо-фосфатные электроды были получены от двух изготовителей и испытаны в однослойных пакетных элементах, зажатых между двумя частями из плексигласа для создания однородного давления. В элементах электрические характеристики помимо саморазряда были в высшей степени постоянными, о чем будет описано более полно в другом разделе.

Однослойные пакетные элементы имели размер 50×50 мм. Электроды (согласованные пары анода и катода) были изготовлены коммерческими изготовителями батарей в Китае. Элементы были заполнены электролитом для литий-ионных батарей, содержащим 1 моль LiPF₆ в смеси этиленкарбоната, диметил-

карбоната и диэтилкарбоната с объемным соотношением 4:3:3, герметично запечатаны и испытаны согласно процедуре и испытательным параметрам, показанным в табл. 3, с использованием параметров, указанных в табл. 4, приведенной ниже (в частности, скорости зарядки, напряжения, тока отключения и количества циклов формирования SEI-слоя, а также температуры сушки сепаратора для каждого элемента). Испытание было выполнено на приборе для испытания батарей от компании Neware с использованием перечисленных ниже процедур.

Процесс изготовления элемента включал сушку сепаратора, сборку и сушку элемента, заполнение электролитом и формирование, сопровождаемое испытанием на саморазряд при 30%-ном состоянии заряженности (SoC), и конечное испытание емкости, включающее полную зарядку и полную разрядку. Результаты этих испытаний приведены в табл. 3 и 4 ниже.

Таблица 3

Цикл элемента
Сушат сепаратор 3 часа в вакууме при температуре Т сушки.
Собирают элементы.
Сушат элементы на протяжении ночи при температуре 100°C.
Заполняют элементы электролитом, выжидают >2 часов.
Выполняют пробную зарядку (Tap charge) до 2,00 В.
Выдерживают при постоянном напряжении (CV) 2 В в течение 2 часов.
Выжидают 24 часа (напряжение отключено (rest)).
Выполняют формирование зарядкой в режиме постоянного тока (CC rate) до номинального напряжения, затем в режиме постоянного напряжения (CV) до отключения по напряжению (CV Cutoff).
Выполняют разрядку в режиме постоянного тока (CC rate) до напряжения 2,50 В.
Выполняют 2-ое формирование зарядкой в случае необходимости.
Выполняют 2-ую разрядку в случае необходимости.
Заряжают элементы со скоростью C/6 до 30%-ого состояния заряженности (SoC).
Регистрируют напряжение (после 24-часового периода выдерживания).
Выжидают 14 дней.
Регистрируют напряжение.
Разряжают со скоростью C/6 до напряжения 2,50 В.
Заряжают элементы со скоростью C/6 до напряжения 3,60 В, затем в режиме постоянного напряжения (CV) до достижения тока C/60.
Разряжают элементы со скоростью C/6 до напряжения 2,50 В.
Заряжают элементы до 50%-ого состояния заряженности (SoC) со скоростью C/6.
Доставляют элементы в DWI (компанию Dreamweaver International).

Таблица 4

Элемент А	Элемент В	Скорость зарядки постоянным током (CC rate)	Напряжение	Постоянное напряжение отключения (CV Cutoff).	Количество циклов	Температура сушки
A1	B1	C/6	3,6	C/60	2	120
A2	B2	C/6	3,6	C/60		120
A3	B3	C/6	3,6	C/30	2	120
A4	B4	C/3	3,6	C/30	2	120
A5	B5	C/3	3,6	C/30	1	120
A6	B6	C/6	3,4	C/60	2	120
A7	B7	C/6	3,6	C/60	2	110
A8	B8	C/6	3,6	C/60	1	110
A9	B9	C/6	3,6	C/30	2	110
A10	B10	C/3	3,6	C/30	2	110
A11	B11	C/3	3,6	C/30	1	110
A12	B12	C/6	3,4	C/60	2	110

Результаты формирования элементов, выполненных из электродов от изготовителя А (как указано выше), показаны ниже в табл. 5. Из таблицы видно, что состояние каждого элемента является средним значением двух элементов.

Таблица 5

Элемент	1-ый цикл Кулоновская эффективность	1-ый цикл Время зарядки	2-ой цикл Кулоновская эффективность	2-ой цикл Время зарядки
A1	68%	12:05:30	101,7%	7:09
A2	45%	42:55:30		
A3	84%	7:45:00	100,1%	5:42
A4	75%	10:25:30	101,6%	5:57
A5	81%	8:02:00		
A6	84%	9:01:00	97,6%	7:08
A7	76%	12:18:00	102,7%	6:12
A8	50%	42:06:30		
A9	83%	9:11:00	100,7%	6:19
A10	76%	8:59:00	100,0%	5:59
A11	57%	14:52:30		
A12	81%	9:07:00	98,3%	6:28

Из этих результатов могут быть сделаны несколько выводов. Кулоновская эффективность в первом цикле зарядки является относительно низкой и находится в диапазоне от 45% для состояния A2 до 84% для состояний A3 и A6, причем для состояний A5, A9 и A12 кулоновская эффективность больше чем 80%. Продолжительность цикла зарядки коррелирует с кулоновской эффективностью в огромном диапазоне от 8:02 до 42:55 ч. Эти чрезвычайно продолжительные периоды наблюдаются у элементов, прошедших только одну зарядку (A2, A8, A11). Вариации между элементами в этих парах являются очень большими, что указывает на потенциальную ошибку эксперимента. Кулоновская эффективность во 2-м цикле для элементов, для которых она определялась, очень близка к 100% для всех элементов и находится в диапазоне от 97,6 до 102,7%. Среднее расхождение между парами элементов составило 0,75%. Время зарядки во 2-м цикле также является относительно однородным, находясь в диапазоне только от 5:42 до 7:09 ч. Среднее отклонение между парами элементов составило 0:30 ч, что указывает на очень тесную корреляцию значений.

Результаты испытания на саморазряд, включающие разрядку после саморазряда, приведены в табл. 6, показанной ниже, а также на фиг. 6. К тому же, замечено, что каждое состояние элемента является средним значением двух элементов.

Таблица 6

Элемент	Саморазряд День 1	Саморазряд День 2	Потери из-за саморазряда, В	Остаточная емкость после саморазряда, мА·час	Потери из-за саморазряда, мА·час	Конечная разрядная емкость
A1	3,293	3,263	0,030	14,1	3,9	55,4
A2	3,295	3,281	0,014	15,7	2,3	57,0
A3	3,298	3,258	0,040	13,5	4,5	54,6
A4	3,290	3,258	0,032	14,0	4,0	56,1
A5	3,295	3,268	0,027	13,6	4,4	52,8
A6	3,292	3,264	0,028	12,2	5,8	50,5
A7	3,290	3,264	0,026	14,6	3,4	54,9
A8	3,297	3,280	0,017	17,8	0,2	56,5
A9	3,285	3,252	0,033	13,0	5,0	58,9
A10	3,288	3,254	0,034	12,9	5,1	56,7
A11	3,295	3,267	0,029	15,9	2,1	55,6
A12	3,294	3,266	0,029	13,4	4,6	51,4

Опять же, могут быть сделаны несколько выводов. Диапазон потерь из-за саморазряда как в отношении напряжения, так и в отношении емкости является весьма широким. Потери напряжения варьируют в диапазоне от 14 до 40 мВ, и потери емкости варьируют в диапазоне от 0,2 до 5,8 мА·ч. Из фиг. 6 можно сделать вывод, что имеется только слабая корреляция между конечным напряжением саморазряда, потерями напряжения из-за саморазряда и потерями емкости из-за саморазряда. Кроме того, диапазон конечной разрядной емкости является широким, но корреляция с параметрами процесса является лишь небольшой. Вероятно, присутствует большая ошибка эксперимента как из-за небольшого размера электродов, так и из-за потенциального рассогласования. Сильная корреляция между парами отсутствует, причем среднее отклонение в парах составляет больше чем 2 мА·ч.

Анализ данных: изготовитель А элементов.

Для квазиспланированного эксперимента был сформирован набор данных, который позволяет усреднить частные множества для изоляции одиночного параметра и получить изменение в различных результатах измерений, относящихся к этому параметру. Эти средние значения и изолированные параметры показаны ниже в табл. 7.

Таблица 7

Параметр	Группа № 1	Группа № 2
Температура сушки	A1, A2, A3, A4, A5, A6	A7, A8, A9, A10, A11, A12
Скорость зарядки постоянным током (CCC Rate)	A1, A2, A7, A8	A4, A5, A10, A11
Отключение по току при постоянном напряжении (CVC Cutoff)	A1, A7	A3, A9
Отключение по напряжению при зарядке (CV Cutoff)	A1, A7	A6, A12
Номера циклов	A2, A5, A8, A11	A1, A4, A7, A10

Усреднение данных в каждой из этих групп обеспечивает возможность изоляции параметра в наибольшей группе образцов, усредняя ошибку эксперимента, а также позволяет идентифицировать взаимные корреляции первого уровня. В каждом случае минимальное количество усредненных элементов составляет 8 (для отключения по току при постоянном напряжении и отключения по напряжению при зарядке). Средние значения, полученные для каждого измерения, показаны ниже в табл. 8.

Таблица 8

	C1 Эффективность	C1 Время	C2 Эффективность	C2 Время	Саморазряд День 1	Саморазряд День 14	Потери саморазряда, В	Потери саморазряда, мАч/час	Конечная зарядная емкость	Конечная разрядная емкость
Температура сушки										
110°C	71%	16:05:40	100,4%	6:14	3,291	3,264	0,028	3,4	56,1	55,7
120°C	73%	15:02:25	100,3%	6:29	3,294	3,265	0,029	4,1	56,0	54,4
Зарядка в режиме постоянного тока (CC rate)										
C/6	60%	27:21:23	102,2%	6:41	3,294	3,272	0,022	2,4	56,4	56,0
C/3	72%	10:34:45	100,8%	5:58	3,292	3,261	0,030	3,9	55,8	55,3
Зарядка в режиме постоянного напряжения до отключения по напряжению (CV Cutoff)										
C/60	72%	12:11:45	102,2%	6:41	3,291	3,263	0,028	3,7	55,7	55,1
C/30	84%	8:28:00	100,4%	6:00	3,292	3,255	0,037	4,8	57,2	56,8
Напряжение										
3,6	72%	12:11:45	102,2%	6:41	3,291	3,263	0,028	3,7	55,7	55,1
3,4	83%	9:04:00	97,9%	6:48	3,293	3,259	0,031	4,1	56,3	55,8
Циклы										
1 Цикл	59%	26:59:08			3,295	3,274	0,022	2,2	55,9	55,5
2 Цикла	74%	10:57:00	24:21:37	6:19	3,290	3,259	0,031	4,1	56,3	55,8

Из этих данных специалисту понятно, что результат (элемент в таблице) изменяется в зависимости от параметра (левой крайней колонки таблицы). Среди результатов два результата являются важными для пользователя элемента в качестве эксплуатационных показателей. Первым из них является саморазряд, который идентифицируется с потерями из-за саморазряда в мА·ч, т.е. фактической емкостью, утраченной за 14-дневный период выдержки. Вторым важным показателем является конечная разрядная емкость, которая может быть представлена как начальная емкость элемента, готового к продаже. В отношении зарядной емкости могут быть сделаны некоторые выводы.

На конечную разрядную емкость положительно влияет понижение температуры сушки и повышение критического зарядного напряжения (напряжения отключения при зарядке), причем каждый из этих параметров влияет на емкость в пределах 3-4 мА·ч или 5-7%. Эти отношения показаны на фиг. 7. Кроме того, на потери из-за саморазряда (в мА·ч) положительно влияют (снижают) большая часть параметров, как показано на фиг. 8, включая пониженную температуру сушки, пониженную скорость зарядки постоянным током, пониженный ток отключения при зарядке постоянным током, повышенное зарядное напряжение и уменьшенное количество циклов (что выглядит как аномалия эксперимента, поскольку кулоновская эффективность этих элементов не коррелирует с кулоновской эффективностью первого цикла элементов, подвергнутых двум циклам обработки). Эти результаты являются единственной основой для настоящего изобретения, которая включает цикл формирования с использованием пониженного тока, повышенного напряжения и продолжительной пропиткой при высоком напряжении, которая в этом случае соответствует пониженному току отключения при зарядке постоянным током.

На фиг. 9 показана таблица, отображающая взаимную корреляцию между продолжительностью первоначальной зарядки и саморазрядом в литий-ионных батареях. Самая сильная корреляция между полным временем, проведенным в цикле первоначальной зарядки, и остаточной емкостью после саморазряда спустя 14 дней на открытой ячейке показана в правой части диаграммы. На основании условий

формирования потеря емкости может быть уменьшена более чем на 50%, т.е. от 5 мВ до менее чем 2,5 мВ (в элементах, заряженных до 18 мВ, или при 30%-м состоянии заряженности перед саморазрядом). В целом можно отметить, что по всей видимости имеется сильная корреляция с использованием более продолжительных периодов первоначальной зарядки для уменьшения саморазряда в конце формирования независимо от параметров, используемых для достижения улучшенного времени зарядки.

Экспериментальная часть: изготовитель В элемента.

Результаты формирования элементов, выполненных из электродов от изготовителя В, показаны ниже в табл. 9. Состояние каждого элемента представлено средним значением состояний двух элементов.

Таблица 9

Элемент	1-ый цикл Кулоновская эффективность	1-ый цикл Время зарядки	2-ой цикл Кулоновская эффективность	2-ой цикл Время зарядки
B1	53%	17:16:00	99,7%	7:10
B2	82%	9:04:30		
B3	35%	22:11:00	99,2%	6:34
B4	46%	15:16:30	100,7%	6:51
B5	34%	24:44:00		
B6	82%	14:13:30	100,0%	7:18
B7	41%	30:34:30	75,5%	13:33
B8	60%	14:58:30		
B9	17%	45:29:30	99,4%	7:19
B10	56%	18:32:30	75,5%	10:03
B11	84%	8:46:00		
B12	85%	10:50:00	98,8%	7:56

Из этих результатов могут быть сделаны несколько выводов, которые подобны выводам в отношении изготовителя А. Кулоновская эффективность для первого цикла зарядки является относительно низкой и находится в диапазоне от 13% для состояния В8 до 85% для состояний В12, причем для состояний В2, В6 и В11 кулоновская эффективность больше чем 80%. Продолжительность цикла зарядки коррелирует с кулоновской эффективностью в огромном диапазоне времен зарядки от 8:46 до 45:29 ч. По всей видимости корреляция отсутствует между длительными временами зарядки и состояниями формирования, в отличие от изготовителя А. Некоторые пары показывают хорошую совместимость, в то время как другие пары имеют большой разброс, что указывает на нерегулярную ошибку эксперимента. Кулоновская эффективность для 2-го цикла, если она была определена, очень близка к 100% для всех элементов, кроме двух элементов (В7-2, Е10-1), для которых она находится в диапазоне от 98,8 до 100,7%. Время зарядки для 2-го цикла также является относительно однородным и находится в диапазоне от 6:34 до 13:33 ч.

Результаты испытания на саморазряд, включая разряд после саморазряда, представлены в табл. 10. Опять же, каждое состояние элемента представляет собой среднее значение состояний двух элементов.

Таблица 10

Элемент	Саморазряд День 1	Саморазряд День 2	Потери из-за саморазряда, В	Остаточная емкость после саморазряда, мА·час	Потери из-за саморазряда, мА·час	Конечная разрядная емкость
B1	3,291	3,249	0,042	13,7	4,3	58,0
B2	3,290	3,239	0,051	11,8	6,2	57,0
B3	3,300	3,254	0,046	12,5	5,5	57,3
B4	3,295	3,248	0,047	12,4	5,6	60,6
B5	3,299	3,262	0,037	15,1	2,9	62,1
B6	3,290	3,248	0,043	12,1	5,9	63,5
B7	3,295	3,256	0,039	13,8	4,2	61,8
B8	3,295	3,254	0,042	13,4	4,6	62,2
B9	3,292	3,251	0,041	12,6	5,4	66,3
B10	3,282	3,246	0,037	12,3	5,7	61,6
B11	3,280	3,227	0,053	10,3	7,7	63,3
B12	3,287	3,249	0,039	12,1	5,9	55,1

Опять же, могут быть сделаны несколько выводов. Диапазон потерь из-за саморазряда как в отношении напряжения, так и в отношении емкости является весьма широким. Потери напряжения варьируют в диапазоне от 37 до 86 мВ, и потери емкости варьируют в диапазоне от 2,9 до 7,7 мА·ч. Имеется хорошая корреляция между конечным напряжением саморазряда, потерями напряжения в результате саморазряда и потерями емкости после саморазряда (как показано на фиг. 10). Диапазон конечной разрядной емкости является большим, но корреляция с параметрами процесса является лишь небольшой. По всей видимости в данном случае имеется большая ошибка эксперимента как из-за небольшого размера элек-

тродов, так и из-за потенциального рассогласования. Сильная корреляция между парами не наблюдается, причем среднее отклонение в парах составляет больше чем 2 мА·ч.

Анализ данных: изготовитель В элементов.

Данные были усреднены по тем же группам, что и для изготовителя В. Средние значения, полученные для каждого измерения, показаны ниже в табл. 11.

Таблица 11

	C1 Эффективность	C1 Время	C2 Эффективность	C2 Время	Саморазряд День 1	Саморазряд День 14	Потери саморазряда, В	Потери саморазряда, мАч/час	Конечная зарядная емкость	Конечная разрядная емкость
Температура сушки										
110°C	57%	21:31:50	87,3%	9:43	3,288	3,247	0,041	5,6	61,3	60,3
120°C	57%	16:40:00	100,0%	7:02	3,310	3,220	0,091	6,4	60,2	59,1
Зарядка в режиме постоянного тока (CC rate)										
C/6	65%	17:49:37	94%	9:00	3,291	3,249	0,037	5,1	61,0	59,9
C/3	55%	16:49:45	88%	8:27	3,294	3,190	0,10,	7,1	61,8	60,8
Зарядка в режиме постоянного напряжения до отключения по напряжению (CV Cutoff).										
C/60	47%	23:55:15	88%	10:21	3,293	3,252	0,041	4,3	60,6	59,6
C/30	23%	37:43:20	99%	7:04	3,335	3,272	0,063	5,5	62,1	61,2
Напряжение										
3,6	54%	23:22:30	89%	10:18	3,294	3,254	0,030	4,3	60,6	59,6
3,4	83%	12:31:45	99%	7:37	3,289	3,248	0,041	5,9	59,3	57,8
Циклы										
1 Цикл	65%	14:23:15			3,296	3,190	0,106	7,0	61,1	60,2
2 Цикла	49%	20:24:52	88%	9:24	3,291	3,250	0,041	5,1	60,8	59,9

При рассмотрении этих данных, как и в отношении изготовителя А, могут быть сделаны некоторые выводы. Конечная разрядная емкость является вполне подходящей и действительно зависит только от напряжения зарядки. Эти отношения показаны на фиг. 11. Потери из-за саморазряда (в мА·ч) зависят положительно (снижаются) от большей части параметров, как показано на фиг. 12, включая снижение температуры сушки, снижение скорости зарядки в режиме постоянного тока, снижение тока отключения при зарядке постоянным током, повышение зарядного напряжения и увеличение количества циклов. Опять же, эти результаты поддерживают вывод о том, что медленная зарядка до высокого напряжения с увеличением продолжительности пропитки при высоком напряжении придают батарее превосходные характеристики.

В частности, что касается саморазряда, корреляции являются теми же, что и у изготовителя А, за исключением количества циклов, которое для изготовителя А по всей видимости является экспериментальной аномалией из-за несогласованности кулоновской эффективности в первом цикле между элементами, прошедшими один цикл формирования, и элементами, прошедшими два цикла формирования, элементы у изготовителя В не имеют такую несогласованность, и, таким образом, вывод состоит в том, что увеличение количества циклов способствует уменьшению саморазряда, что соответствует общим представлением о множествах других изготовленных элементов.

Как и у изготовителем А, наблюдается одна значительная взаимная корреляция между временем C1 и потерями из-за саморазряда, которая показана ниже на фиг. 13. Как показано на чертеже, по всей видимости имеется сильная корреляция с использованием более продолжительных периодов первоначальной зарядки для уменьшения саморазряда в конце формирования, независимая от параметров, используемых для достижения улучшенного времени зарядки.

Несколько сильных корреляций наблюдаются между параметрами формирования и саморазрядом и достигнутой емкостью элемента. Несмотря на то, что каждый элемент должен быть оптимизирован индивидуально, и эти результаты могут не коррелировать с подобными результатами, относящимися к другим элементам, следующие рекомендации наиболее вероятно могут привести к улучшению емкости элемента на величину до 5% и уменьшению скорости саморазряда на величину до 50%.

На основании этих результатов рекомендуется, чтобы в конкретных вариантах реализации сепаратор Dreamweaver Silver сушился при максимальной температуре сушки, составляющей 110°C. Также рекомендуется, чтобы для формирования SEI-слоя использовался низкий ток цикла первоначальной зарядки с максимальным значением C/6 вплоть до тех пор, пока элемент не будет частично заряжен, и повышенный ток зарядки со значением C/6 после того, как элемент будет частично заряжен. Также рекомендуется, чтобы формирование происходило по меньшей мере до достижения напряжения 3,6 В или даже более 4,0 В или выше для некоторых катодных систем. Также рекомендуется, чтобы формирование включало зарядку с высоким постоянным напряжением (CV) либо до тех пор, пока не будет достигнут низкий ток (меньше чем C/60), либо в течение указанного промежутка времени (больше чем 6 ч).

На фиг. 22 показана типичная структура батареи 10 с наружным корпусом 12, который содержит остальные компоненты и надежно запечатан для предотвращения загрязнения окружающей средой, которая может попасть в элемент, а также любой протечки электролита из элемента. Таким образом, анод

14 расположен параллельно катоду 16 по меньшей мере с одним батарейным сепаратором 18 между ними. Электролит 20 добавлен в элемент до запечатывания для обеспечения необходимой генерации ионов. Таким образом, сепаратор 18 способствует предотвращению контакта анода 14 с катодом 16, а также обеспечивает выборочную миграцию через себя ионов из электролита 20. Общая форма элемента определена настоящим описанием его конструкции, но с различными размерами структур и конструкций каждого внутреннего компонента в зависимости от размера и конструкции самого элемента. В данном случае для надлежащего испытания эффективности сепаратора, расположенного внутри такого элемента, была изготовлена батарея таблеточного типа по существу из круглых твердых компонентов.

В связи с этим были изготовлены элементы таблеточного типа для разборки и измерения сепаратора после разборки. Были собраны элементы таблеточного типа марки CR2032. Литий-железо-фосфатный элемент (LFP, LiFePO_4) и графитовый электрод являлись используемыми коммерческими электродами от изготовителя В, указанного выше, и в качестве электролита использовался 1,0 М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбоната и диэтиленкарбоната (EC/DEC, 1:1 по объему). Сепаратор CELGARD 2400 использовался после сушки при температуре 60°C. Для испытания сепаратора DWI Silver элементы были выполнены с невысушенным сепаратором, а также сепаратором, прошедшим сушку в течение 4 ч при температуре 90 и 120°C. После сборки элементы выдерживались под вакуумом при температуре 50°C всю ночь для стабилизации. После стабилизации элементы были циклически обработаны (заряжены и разряжены в режимах постоянного тока и постоянного напряжения, CCCV) с использованием устройства для испытания батарей от компании Тоуо. Первоначально элементы циклически обрабатывались в течение 2 циклов формирования, сопровождаемых испытанием скоростных характеристик в режимах 1C, 2C, 4C, 2C (3 циклических обработки в каждом режиме). После испытания скоростных характеристик элементы циклически обрабатывались в течение 50 циклов со скоростью зарядки 1C. Результаты этих циклических испытаний показаны в форме кривых зарядки-разрядки на фиг. 19, в то время как циклический ресурс показан на фиг. 20, и скоростные характеристики показаны на фиг. 21.

Как показано на фиг. 20, такая батарея с заранее сформированным SEI-слоем с сепаратором из спутанных микроволокон/нановолокон (например, DWI Silver 25), который присутствует во время такого формирования SEI-слоя и содержит в себе этиленкарбонат/диэтиленкарбонат и электролит LiPF_6 , после циклической обработки имеют удельную емкость по меньшей мере 38 мА·ч/г при всех режимах 1C, 2C, 4C, 2C и 1C циклической обработки. Для сравнения, батарея с сепаратором типа CELGARD 2500 (с теми же электролитом и общей конструкцией) имела намного меньшую удельную емкость, измеренную в тех же режимах циклической обработки. Аналогично, на фиг. 21 показаны результаты различных измерений удельной емкости у батареи согласно настоящему изобретению и выбранной для сравнения батареи типа CELGARD. После более чем 50 непрерывных циклов, начиная с первоначальной зарядки, батареи с предварительно сформированным SEI-слоем имели резко различающиеся результаты. Батарея согласно настоящему изобретению, имеющая электролит, указанный выше, имела удельную емкость больше 100 мА·ч/г после таких непрерывных 50 циклов. Следует отметить, что приведенная для сравнения батарея показала удельную емкость значительно ниже, что указывает на повышенную надежность батареи согласно настоящему изобретению, судя по всему, благодаря эффективному предварительному формированию SEI-слоя на аноде, а также сепараторе батареи.

Для демонстрации общих результатов предварительно сформированного SEI-слоя в рассматриваемых батареях (батареи согласно настоящему изобретению и приведенной для сравнения батарее) некоторые использованные в качестве примеров элементы по существу были разобраны для определения находящегося в них общего покрывающего SEI-слоя как внутри сепараторов, так и на сепараторах. Таким образом, после завершения циклической обработки приведенные в качестве примера элементы таблеточного типа были размонтированы в заполненной аргоном защитной камере с перчатками и были высушены под вакуумом перед исследованием методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Образцы, приготовленные для исследования методами SEM и EDX, были покрыты золотом/палладием. Для исследования методом SEM использовался сканирующий электронный микроскоп марки Carl Zeiss Auriga-BU FIB FESEM. Для исследования методом EDX использовался сканирующий электронный микроскоп с энергодисперсионным спектрометром (микроскоп марки Bruker Nano с приставкой XFlash Detector 5030). Исследование сепараторов методом EDX в результате дало спектры с пиками атомных резонансов, показанных в табл. 12.

Таблица 12

Элемент	CELGARD 2500	DWI Silver 25
Углерод	88,05	68,48
Кислород	6,81	16,30
Фтор	3,99	12,23
Фосфор	1,15	3,00

Эти измерения показывают, что SEI-слой намного лучше развит на сепараторе согласно настоящему изобретению, чем на приведенном для сравнения пленочном сепараторе. Таким образом, измеренное значение резонансного пика атома углерода, составляющее максимум 70 в данном случае, значение ре-

зонансного пика атома кислорода, составляющее по меньшей мере 8, значение резонансного пика атома фтора, составляющее по меньшей мере 5, и значение резонансного пика атома фосфора, составляющее по меньшей мере 1,5, в этой ситуации являются важными для обеспечения законченного SEI-слоя внутри батареи. Такой SEI-слой соответствует, как указано выше, повышенной надежности первоначальной зарядки и циклической обработки, в частности, внутри слоя, совместно присутствующего на аноде и сепараторе. Таким образом, батареи, содержащие такой эффективным результирующий SEI-слой, и сепаратор, который облегчает нанесение на него такого покрытия во время циклической обработки и по меньшей мере первоначальной зарядки, имеют, как указано выше, превосходную начальную емкость, также обеспечивающую повышенную надежность во время использования и потенциально более продолжительное время хранения в ожидании такой первоначальной зарядки внутри соответствующего устройства (например, сотового телефона и т.п.).

Приведенный в качестве примера способ включает следующие этапы: сборка элемента, имеющего внутренний объем, содержащий анод, катод и сепаратор; заполнение внутреннего объема элемента электролитом; присоединение анода и катода к зарядному устройству; зарядка элемента со скоростью зарядки, которая меньше чем или равна $C/6$, пока элемент не достигнет максимального напряжения; и зарядка элемента при напряжении, которое выше, чем заданное напряжение, в течение более 6 ч. Настоящее изобретение также включает способ, согласно которому напряжение для завершения этапа зарядки с низкой скоростью больше или равно 3,4 В. Настоящее изобретение также включает способ, согласно которому напряжение для этапа зарядки с использованием высокого напряжения больше чем 3,4 В.

Варианты реализации настоящего изобретения могут включать конкретные параметры, которые обеспечивают создание достаточного твердоэлектролитного межфазного слоя, так что идеальный приложенный ток составляет не больше чем $C/4$, предпочтительно не больше чем $C/6$ и более предпочтительно не больше чем $C/10$ (где C - скорость зарядки, необходимая для зарядки элемента до полной емкости в течение одного часа). Кроме того, использование напряжения является очень важным в том отношении, что конкретные параметры обеспечивают создание достаточного твердоэлектролитного межфазного слоя, так что идеальное напряжение достигается при значении больше чем 3,3 В, предпочтительно 3,6 В и более предпочтительно 3,9 В. Кроме того, ток, необходимый для поддержания напряжения выше 3,6 В, должен подаваться в течение достаточного длительного периода времени, который больше чем 6 ч, предпочтительно больше чем 9 ч и более предпочтительно больше чем 12 ч. Этот процесс обеспечивает возможность образования SEI-слоя со скоростью зарядки, которая ограничена током (не размером пор сепаратора), и также обеспечивает возможность медленного процесса при высоком напряжении, в результате чего SEI-слой продолжает заполнять все промежутки и обеспечивает однородное полное покрытие анода. Как указано выше, такое покрытие анода является важным для общей надежности батареи (и длительности периода хранения, предположительно до первоначальной зарядки).

Несмотря на то, что настоящее изобретение подробно показано и описано со ссылкой на предпочтительные варианты его реализации и на сопроводительные чертежи, специалистам понятно, что могут быть сделаны различные изменения в форме и деталях там без отступления от принципа настоящего изобретения. Таким образом, объем охраны настоящего изобретения определен не подробным описанием, а приложенной формулой.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления литий-ионной батареи, включающий:
сборку элемента, во внутреннем объеме которого содержатся анод, катод и сепаратор, который содержит спутанные микроволокна и нановолокна;
заполнение внутреннего объема элемента электролитом;
присоединение анода и катода к зарядному устройству;
зарядку элемента при значении приложенного тока, не превышающего $C/4$, до завершения зарядки, где C - скорость зарядки, необходимая для зарядки элемента до полной емкости за один час, и при напряжении, превышающем 3,3 В, в течение более чем шести часов.
2. Литий-ионная батарея, изготовленная с использованием способа по п.1, содержащая катод, анод, сепаратор и жидкий электролит, причем сепаратор содержит спутанные микроволокна и нановолокна, и твердоэлектролитный межфазный слой.
3. Литий-ионная батарея по п.2, в которой сепаратор содержит произвольно ориентированные волокна.
4. Литий-ионная батарея по п.3, в которой по меньшей мере одно из произвольно ориентированных волокон имеет наибольший поперечный размер меньше 1,0 мкм.
5. Литий-ионная батарея по любому из пп.2-4, в которой сепаратор имеет средний эффективный размер пор, который больше или равен 0,1 мкм.
6. Литий-ионная батарея по любому из пп.2-5, в которой твердоэлектролитный межфазный слой содержит области, обнаруживаемые сканирующим электронным микроскопом, в которых по существу все поры, присутствующие на микрофотографиях исходного сепаратора, полученных с использованием ска-

нирующего электронного микроскопа, заполнены.

7. Литий-ионная батарея по п.2, в которой твердоэлектролитный межфазный слой содержит области, в которых нановолокна, присутствующие на микрофотографиях исходного сепаратора, полученных с использованием сканирующего электронного микроскопа, не наблюдаются как присутствующие, поскольку они встроены в твердоэлектролитный межфазный слой.

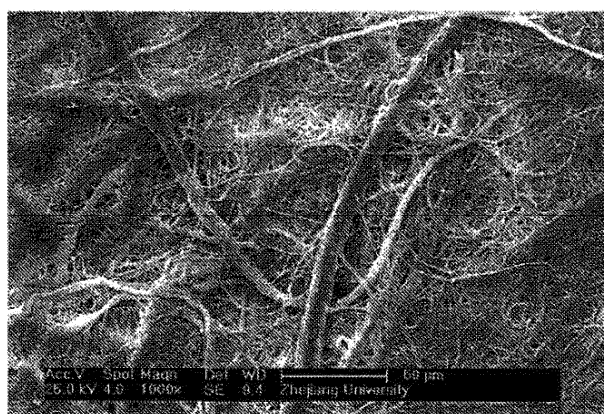
8. Литий-ионная батарея по любому из пп.2-7, в которой твердоэлектролитный межфазный слой содержит области, возможное наблюдение которых с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показывает уровни фосфора больше чем 1,5%.

9. Литий-ионная батарея по любому из пп.2-8, в которой твердоэлектролитный межфазный слой содержит области, возможное наблюдение которых с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показывает уровни фтора больше чем 5%.

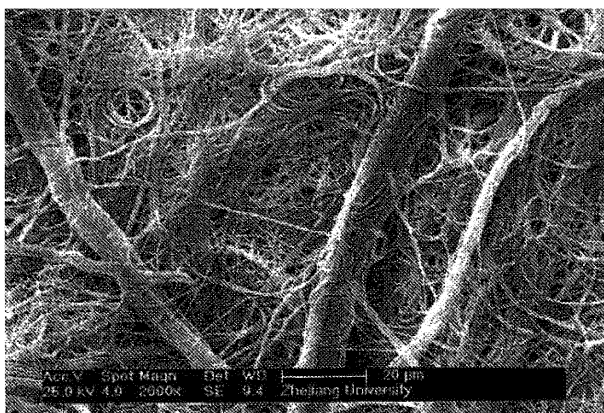
10. Литий-ионная батарея по п.2, имеющая удельную емкость больше 100 мА·ч/г в течение 50 непрерывных циклов, следующих за указанной первоначальной зарядкой.



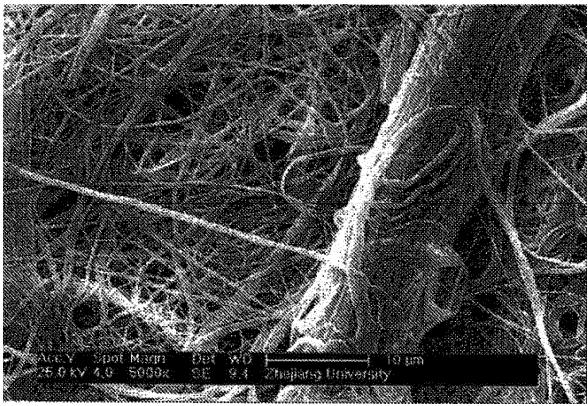
Фиг. 1



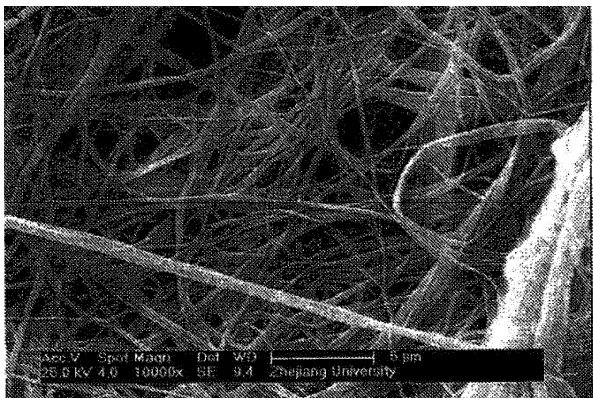
Фиг. 2



Фиг. 3



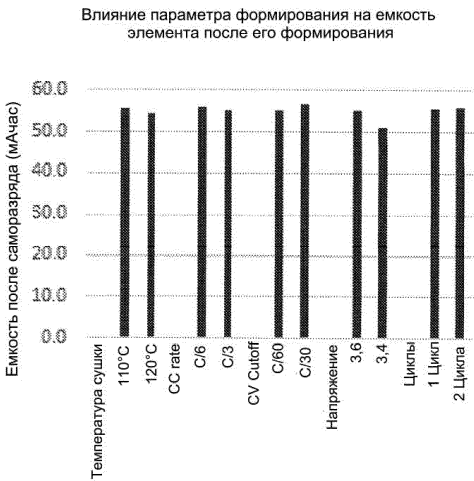
Фиг. 4



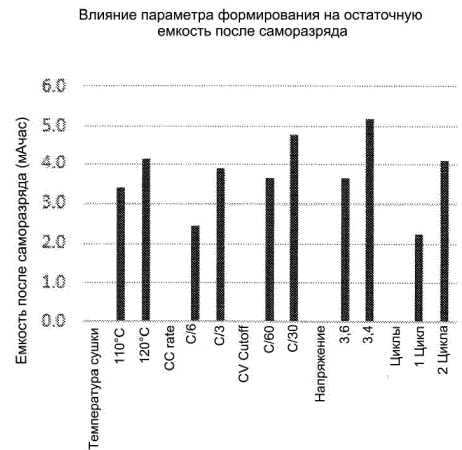
Фиг. 5



Фиг. 6



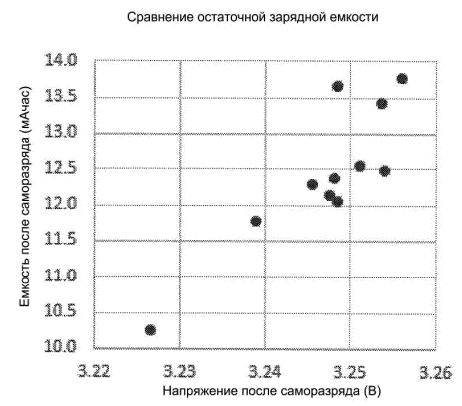
Фиг. 7



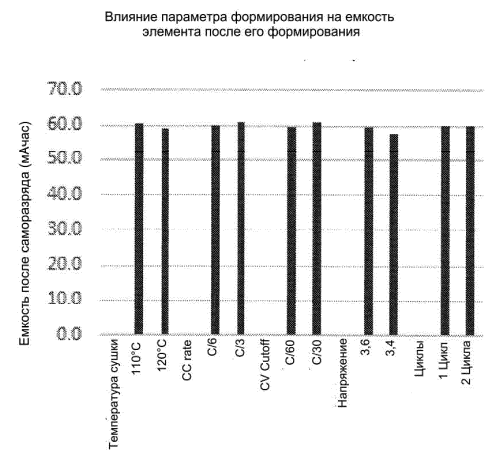
Фиг. 8



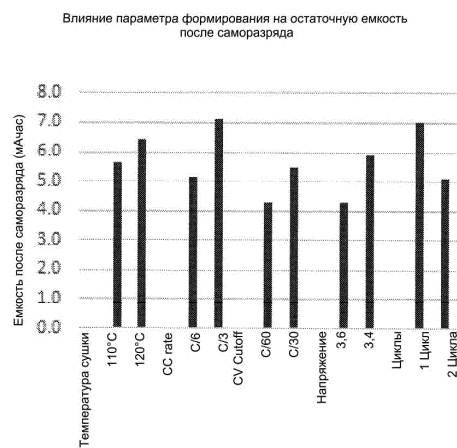
Фиг. 9



Фиг. 10



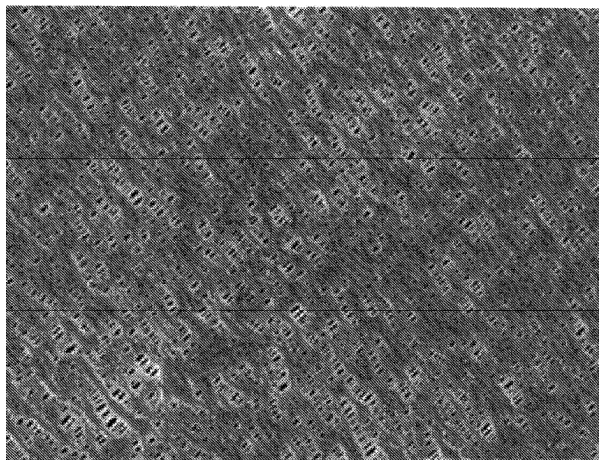
Фиг. 11



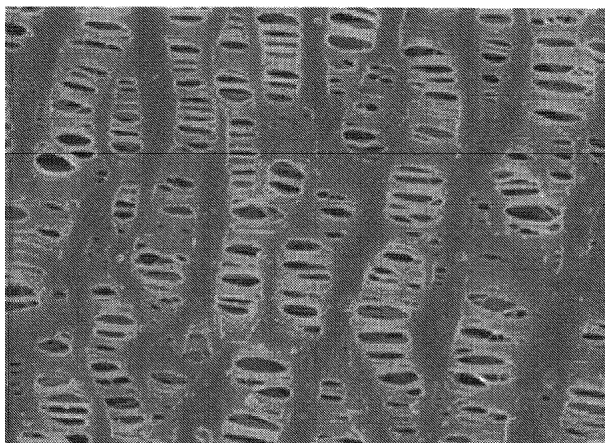
Фиг. 12



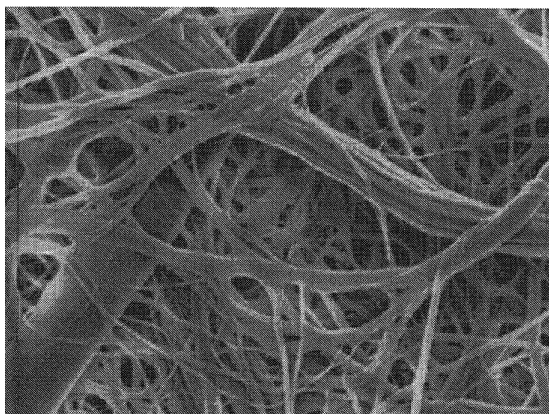
Фиг. 13



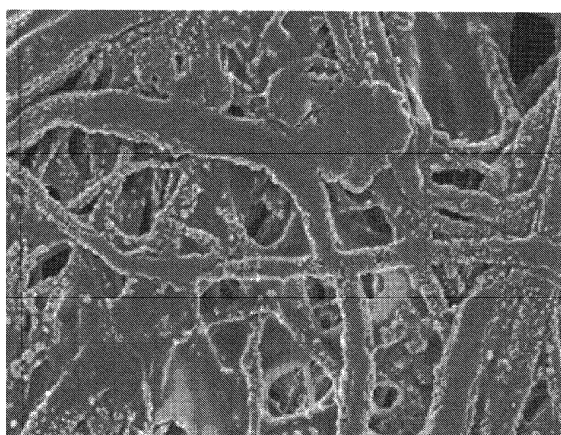
Фиг. 14



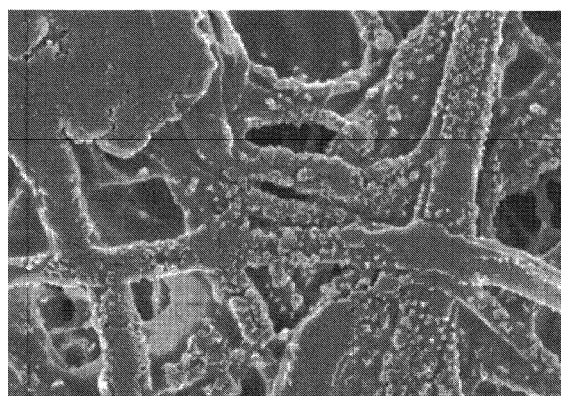
Фиг. 15



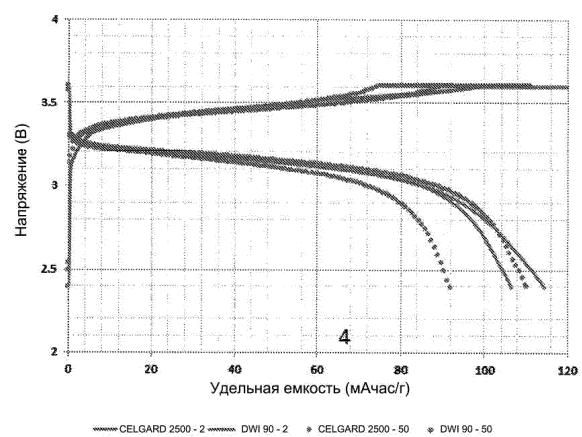
Фиг. 16



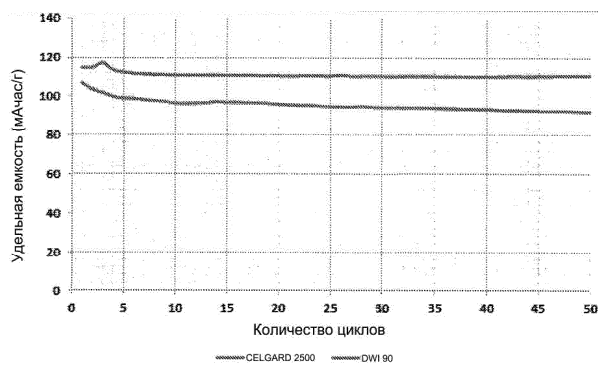
Фиг. 17



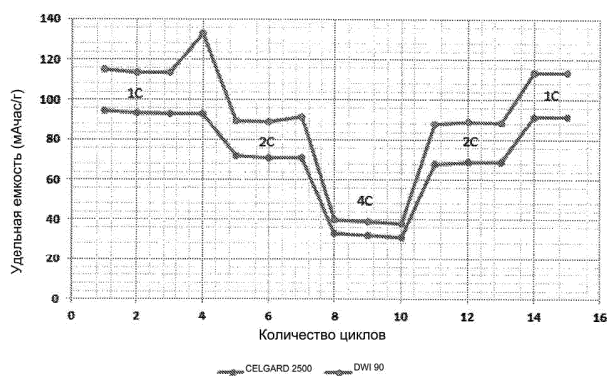
Фиг. 18



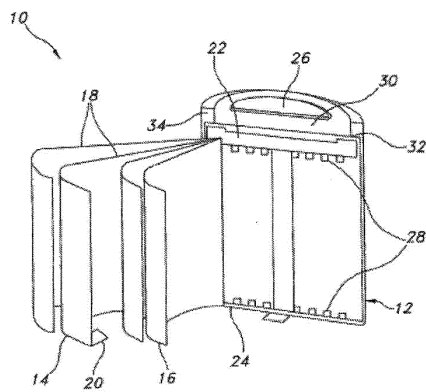
Фиг. 19



Фиг. 20



Фиг. 21



Фиг. 22

