

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

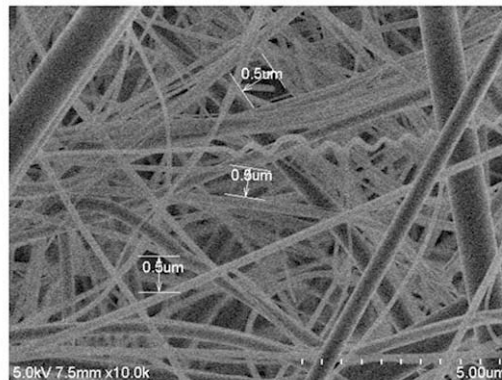
(21) Číslo přihlášky: **2022-300**
(22) Přihlášeno: **05.07.2022**
(40) Zveřejněno: **31.01.2024**
(Věstník č. 5/2024)
(47) Uděleno: **21.12.2023**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **31.01.2024**
(Věstník č. 5/2024)

(56) Relevantní dokumenty:
KR 101306274 B1; US 2006166085 A1; DE 19838800 C1; US 2018026302 A1.

(73) Majitel patentu:
HE3DA s.r.o., Praha 9, Letňany, CZ
(72) Původce:
Jan Procházka, Kamenné Žehrovice, CZ
Eduard Trejbal, Praha 4, Michle, CZ
(74) Zástupce:
HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,
170 00 Praha 7, Holešovice

(54) Název vynálezu:
**Kompozitní anorganický separátor pro
lithiové akumulátory s trojrozměrnými
elektrodami**

(57) Anotace:
Předkládané řešení poskytuje separátor pro lithiové baterie s elektrodami o tloušťce větší než 0,1 mm, který je tvořen vzájemně propletenými elektricky nevodivými anorganickými vlákny, popřípadě s příměsí nevodivých anorganických částic. Délka vláken se pohybuje v rozmezí 0,5 až 30 mm, a tloušťka vláken se pohybuje v rozmezí 20 až 1500 nm; průměr materiálem vláken je sklo. Velikost pórů separátoru je v rozmezí 0,02 až 2,5 mikrometrů, průměr velikostí pórů separátoru se rozumí průměrná velikost pórů separátoru stanovená zprůměrováním alespoň 50 hodnot průměrů pórů odečtených ze snímku z elektronové mikroskopie. Nasákavost separátoru vyjádřená jako hmotnost nasáklého elektrolytu 1M LiPF₆ v ethylenkarbonátu/dimethylkarbonátu v poměru objemů (v:v) = 1:1 činí 1 až 10 násobek hmotnosti separátoru.



Kompozitní anorganický separátor pro lithiové akumulátory s trojrozměrnými elektrodami

Oblast techniky

5

Vynález se týká anorganického kompozitního separátoru s nastavitelnou velikostí pórů do opakovatelně nabíjitelných, zejména rychlonabíjitelných lithiových akumulátorových článků s prostorově uspořádanými trojrozměrnými (3D) elektrodami.

10

Dosavadní stav techniky

Většina dnes vyráběných, opakovaně nabíjitelných lithiových akumulátorových článků je na bázi velmi tenkých plošných elektrod, které se připravují ze směsi aktivního materiálu, vodivého uhlíku a organického pojiva, která se laminuje v tenké vrstvě na fólii z vodivého materiálu, obvykle hliník nebo měď (sběrač proudu). Tloušťka těchto planárních elektrod se obvykle pohybuje okolo 50 mikrometrů (málokdy nad 100 mikrometrů). Kladné a záporné elektrody se skládají na sebe, odděleny tenkou mezivrstvou z porézního, elektricky nevodivého materiálu - separátoru, obvykle perforovanou fólií z organického polymeru a/nebo v kombinaci polymerů s anorganickými oxidy. Na sebe naskládané elektrody oddělené separátory se následně slisují, uzavřou, a prostor se vyplní elektrolytem. Jako elektrolyt se používá nevodný roztok lithiových solí.

Při procesu nabíjení a vybíjení těchto plošných (planárních) elektrod je nanejvýš důležité zabránit tvorbě dendritů kovového lithia, které vznikají například při příliš rychlém nabíjení nebo vybíjení. Kovové lithium se vylučuje na elektrodách ve formě dendritů, které prorůstají separátorem a mohou způsobit elektrický zkrat mezi oběma elektrodami. Místo, ve kterém je zkrat, se zahřívá a zvýšená teplota způsobuje smršťování organických polymerů, obsažených v separátoru. Zkrat se tak zvětšuje a často může dojít ke vznícení článku.

30

Výrobci se snaží vpravit do kompozice separátorů anorganické látky, aby zmenšili koeficient smrštění. Kompozitní separátory musí být co nejtěsnější, aby nesnižovaly měrnou kapacitu baterie. Typická tloušťka dnešních separátorů je pod 15 mikrometrů, často i pod 10 mikrometrů, zatímco dendrity dorůstají někdy rozměrů až do stovek mikrometrů, typicky 50 mikrometrů. Použití kovového lithia pro zápornou elektrodu v plošném uskupení, kde je tloušťka separátoru o mnoho menší než délka lithiových dendritů, je z tohoto důvodu prakticky nemyslitelné.

35

Používané organické polymery se při vyšších teplotách nad 50 °C smršťují. Proto za účelem snížení smrštění separátoru se používají kompozitní separátory, které jsou kombinací polymeru s anorganickým materiálem, který se při zvýšených teplotách nesmršťuje.

40

Tradiční kompozitní separátory jsou tvořeny:

45

- 1) organickým polymerem a anorganickým plnivem, nebo
- 2) alespoň jednou vrstvou anorganického pojiva, která je plně nebo částečně pokryta organickým polymerem, nebo
- 3) anorganickým materiálem s různou hrubostí částic, které jsou při přípravě propojeny organickým pojivem, s následným vytvrzením, případně vypálením organického pojiva.

50

US 6432586 a EP 1146576 popisují keramický separátor pro 2D (plošné tenkovrstvé) elektrody, povlečený laminací polymerní mikroporézní vrstvy. Keramická vrstva je z 20 až 95% tvořena z nevodivých částic na bázi Al_2O_3 nebo SiO_2 , CaCO_3 nebo TiO_2 s velikostí částic 0,001 až 25 mikrometrů rozmíchaných v matici z vodivého polymeru, kterým může být elektrolyt. Tato

55

tenká keramická vrstva o tloušťce 0,001 až 50 mikrometrů zabraňuje prorůstání dendritů. Další polymerní vrstva o tloušťce 5 až 50 mikrometrů je uzpůsobena k blokování iontového toku mezi katodou a anodou v případě tepelného selhání.

- 5 Výběr anorganických materiálů pro plastové separátory je velmi limitovaný. Použité materiály musí být elektricky nevodivé, nesmí interkalovat lithium, musí mít stálý oxidační stav, musí odolávat kyselině fluorovodíkové a chemickým vlivům a musí mít velmi malou velikost částic.

10 Jak ukazuje studie Quantifying the Effect of Separator Thickness on Rate Performance in Lithium-Ion Batteries (Dominik V. Horváth et al 2022 J. Electrochem. Soc. 169 030503), použitím silnějších vrstev plastových separátorů (až 16 až 100 μm) se drasticky snižují rychlosti nabíjení a vybíjení a využitelnost kapacity, a poukazuje na to, že největší zdroj problému je vysoký odpor elektrolytu v separátoru, nikoli difuze iontů separátorem.

15 US 2005/221192 popisuje tenkovrstvý keramický separátor na bázi Al_2O_3 nebo Zr_2O_3 a SiO_2 . Jeho porozita je 30 až 70 %. Separátor obsahuje nejméně dvě frakce velikosti částic s rozdílem nejméně 10 mikrometrů. Větší částice jsou Al_2O_3 nebo Zr_2O_3 , menší jsou Zr_2O_3 a SiO_2 . Preferovaná tloušťka vrstvy separátoru je 10 až 15 mikrometrů. S výhodou separátor pro lepší soudržnost a vazbu na elektrodu obsahuje silikonové pojivo. Separátor se aplikuje k elektrodě v
20 suspenzi při vyšší teplotě, kdy se na elektrodě (in situ) vytvoří velmi tenká vrstva separátoru.

EP 1803177, US 2008032197, a WO 2006045339 popisují anorganický separátor pro tenkovrstvé lithiové baterie, způsob jejich výroby a jejich použití. Separátor-elektrodová jednotka obsahuje
25 anorganickou separační vrstvu obsahující alespoň dvě frakce částic oxidu kovu, které se od sebe liší průměrnou velikostí částic a/nebo jiným oxidem kovu, a elektrodu, přičemž jejich částice aktivní hmoty jsou spojeny dohromady s pracovní elektrodou pomocí anorganického lepidla. Toto dovoluje dosáhnout tlouštěk separátoru pod 15 mikrometrů. Nevýhodou je, že separátor obsahující pouze práškový keramický materiál má i při relativně nízké separační vrstvě příliš vysokou hmotnost separátoru v g/m^2 .

30 Jako příklad novějších řešení silnovrstvých separátorů lze uvést WO 2019195605, který popisuje kompozitní separátor pro primární baterie (opakovatelně nenabíjitelné), který obsahuje vrstvu skleněných vláken, vrstvu polymeru a případně pojivo. Tloušťka vrstvy separátoru pro použití v Al – grafitových bateriích se pohybuje v rozmezí 60 až 200 mikrometrů. Vrstev může být několik
35 a jsou kombinovány vrstvy skleněných vláken s polymerními vrstvami. Skleněná vrstva nebo polymerní vrstva může obsahovat skleněný papír ze skleněných vláken, například SiO_2 vláken. Je porézní o velikosti pórů 0,1 až 10 mikrometrů. Papír ze skleněných vláken (GFP) je vysoce porézní, jeho použití tím pádem vyžaduje tlustý separátor a je zapotřebí nadbytečné množství elektrolytu. Proto takové silné separátory, které obsahují pouze GFP a elektrolyt, nejsou
40 komerčně životaschopné, a proto se kombinují s polymerními vrstvami. Záporná elektroda je Al, ale může být i kovové Li, a kladná obsahuje grafit. Rozdíl elektrochemických potenciálů mezi lithiem a grafitem je však pouhých 0,2V, což je velmi nízký potenciál, a praktická využitelnost Li – grafitové baterie je tedy minimální.

45 Podobně separátory ze skleněných vláken určené pro olovené akumulátory jsou pro lithiové baterie nepoužitelné, protože velikost jejich pórů je určena k zadržení mechanicky odloupených částí elektrod a je mnohonásobně větší (okolo 30 mikrometrů), než je potřeba pro separaci lithiových elektrod a ochranu před prorůstáním dendritů kovového lithia.

50 WO 2019070945 popisuje separátor pro Li-S baterie, který zahrnuje materiál schopný absorbovat a desorbovat polysulfidy. Složení separátoru zajišťuje snížení ztráty síry z katody během cyklování, čímž se zlepší životnost cyklu. Lithium-sírová baterie obsahuje anodu a katodu obsahující síru, které vytváří mezi sebou prostor, v němž je umístěn multifunkční separátor, který obsahuje aktivní materiál schopný absorbovat a desorbovat polysulfidy, a s nimi je v kontaktu
55 elektrolyt. Aktivní materiál separátoru obsahuje nitrid kovu nebo oxynitrid kovu, kde nitrid kovu

nebo oxynitrid kovu mají porozitu 20 % nebo vyšší. Separátor obsahuje porézní nosiče ve formě mikroporézních koulí, tvořené mezoporézními nanočásticemi, porézním dutým uhlíkem, vrstvami oxidu grafenu, porézními uhlíkovými nanovláknými, dutými uhlíkovými vlákny, kovovými pěny, kovovými sítěmi nebo jejich kombinací, volitelně porézní materiál obsahuje uhlík, grafen, oxid grafenu, kov a jejich kombinace nebo polymery, které jsou potaženy aktivním materiálem. Nitridová nebo oxynitridová sloučenina může sloužit také jako jádro separátoru, a na jádru je povlak obsahující nitrid kovu nebo oxynitrid, který se liší od složení jádra.

Problémy a vylučování dendritů u silnovrstvých (3D) elektrod řeší WO 2010031363. Nejméně jedna elektroda obsahuje aktivní materiál s morfologií dutých koulí, jejichž stěna má tloušťku maximálně 10 mikrometrů, a/nebo s morfologií agregátů a/nebo aglomerátů o velikosti 30 mikrometrů, který je schopen absorbovat a uvolňovat lithium v přítomnosti elektrolytu. Tento materiál umožňuje vytvořit silnou elektrodu lisováním bez organických pojiv s minimální tloušťkou 0,5 mm a s vysokým obsahem aktivních materiálů a s porozitou slisované elektrody 25 až 90 %. Trojrozměrná elektroda umožňuje vytvořit silný separátor s tloušťkou 0,1 až 10 mm, obsahující vysoce porézní elektricky nevodivý keramický materiál s otevřenými póry a porozitou 30 až 95 %. Separátor je tvořen slisovaným, porézním keramickým práškem na bázi Al_2O_3 nebo ZrO_2 a/nebo práškem pyrolyzovaných produktů a/nebo slisovaným práškem z netkaných skleněných a/nebo keramických vláken. Separátor má nesměrovou morfologii pyrolyzovaných produktů nebo netkaných skleněných nebo keramických vláken. Výhodou tohoto separátoru je tloušťka zabráňující prorůstání dendritů. Velkou nevýhodou však je, že suché prášky se při procesu výroby musí mechanicky stlačovat do konečného tvaru, což při větších plochách představuje problém s mechanickým poškozením elektrod a homogenitou stlačené vrstvy. Tyto práškové separátory se skládají z částic, které nemají nosný charakter a musí se vytvářet in situ stlačením. Konečnou porozitu separátoru lze zde regulovat pouze konečným stlačením. Rovněž jejich hmotnost je dost vysoká, obzvláště při použití ZrO_2 , které má měrnou hmotnost $5,68 \text{ g/cm}^3$.

EP 2727171 popisuje Li baterie s trojrozměrnými elektrodami popsány v EP 2371019, US 10581083, kde je použit separátor obsahující stlačený anorganický keramický materiál na bázi Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , skla ve formě nanovláken, vláken nebo organických porézních folií. I v tomto případě je zde u anorganického separátoru stejný problém spojený s nastavitelnou velikostí pórů, strukturovatelností separátoru a jeho manipulací.

Z vybraných dokumentů je patrné, že v současné době se většinou opakovaně nabíjitelné lithiové akumulátorové články vyrábí na bázi plošných elektrod. Tloušťka těchto planárních elektrod se obvykle pohybuje okolo 50 mikrometrů (málokdy nad 100 mikrometrů). Místo polymerních separátorů se používají i kompozitní separátory obsahující různé polymery nebo jejich směsi s keramickými materiály, nebo kombinace vrstev keramických materiálů a polymerních vrstev, popřípadě jejich aplikace na elektrody. Příprava těchto separátorů je poměrně složitá a často vyžaduje použití různých pojiv a následnou tepelnou úpravu k jejich odstranění.

Nevýhodou baterií, u nichž je použit separátor obsahující pouze prášky z anorganického materiálu, je jejich vysoká hmotnost.

Nevýhodou použití skleněných papírů pro lithiové baterie je jejich velká tloušťka a velké póry.

V dnešní době jsou přesně inženýrsky propočítané a optimalizované tloušťky elektrod a separátorů vůči sobě i z hlediska transportu lithiových iontů a tvorby dendritů kovového lithia, a jakákoliv změna poměrů jejich tlouštěk nebo jiných parametrů, například kapacity, by znamenala zhoršení bezpečnosti baterie, spolehlivosti a jejího výkonu. Dendrity lithia se tvoří většinou při nabíjení článků a dorůstají velikosti přes 50 mikrometrů. Jejich tvorba je silně závislá na homogenitě separátoru. Přednostně se tvoří v nejslabších místech separátoru. Čím je separátor tenčí, tím náročnější je zajistit jeho homogenitu. Zásadní vliv na vylučování dendritů má také teplota, kde při minusových teplotách jsou kladeny extrémní nároky na kvalitu separátorů a je nutné radikálně snižovat rychlosti nabíjení, obzvláště, když jako anoda je použit grafit.

Čím silnější je elektroda, čím je její kapacita a obsah lithia vyšší, tím více se zvyšují nároky na separátor.

- 5 Jak vyplývá ze současného stavu techniky, mezi typické nevýhody dosud známých separátorů pro lithiové akumulátory se silnovrstvými elektrodami patří pracná vyrobiteľnosť vrstevnatých kompozitů, použití anorganických částic v kombinaci s organickými polymery a pojivy, vysoká hmotnost v relaci k jejich tloušťce vrstvy, nevýhoda velkých pórů při použití skleněných papírů používaných jako separátor nebo jako součást kompozitních separátorů v kombinaci s
10 organickými polymery, nebo problém s lisováním a manipulací čistě práškových keramických separátorů.

Podstata vynálezu

- 15 Uvedené nevýhody separátorů pro akumulátory s trojrozměrnými (silnovrstvými) elektrodami o tloušťce alespoň 0,1 mm, jako jsou pracná vyrobiteľnosť vrstevnatých kompozitů, použití anorganických částic v kombinaci s organickými polymery a pojivy, vysoká hmotnost v relaci k jejich tloušťce vrstvy, nevýhoda velkých pórů při použití skleněných papírů používaných jako
20 separátor nebo jako součást kompozitních separátorů v kombinaci s organickými polymery, nebo problém s lisováním a manipulací čistě práškových keramických separátorů, řeší kompozitní anorganický separátor pro lithiové akumulátory s trojrozměrnými (silnovrstvými) elektrodami.

- 25 Separátor pro lithiové baterie podle vynálezu je tvořen vzájemně propletenými nevodivými anorganickými vlákny, popřípadě s příměsí nevodivých anorganických částic; přičemž délka vláken se pohybuje v rozmezí 0,5 až 30 mm, a tloušťka vláken se pohybuje v rozmezí 20 až 1500 nm; přičemž materiálem vláken je sklo. Velikost pórů separátoru je v rozmezí 0,02 až 2,5 mikrometrů, s výhodou v rozmezí 0,02 až 1 mikrometr, přičemž velikostí pórů separátoru se rozumí průměrná velikost pórů separátoru stanovená zprůměrováním alespoň 50 hodnot průměrů
30 pórů odečtených ze snímku z elektronové mikroskopie. Nasákavost separátoru vyjádřená jako hmotnost nasáklého elektrolytu 1M LiPF₆ v EC/DMC (ethylenkarbonát/dimethylkarbonát; v poměru objemů (v:v) = 1:1 a s měrnou vahou při 25 °C 1,3 g/cm³) činí 1 až 10 násobek hmotnosti separátoru (tj. 100 až 1000% nasákavost), s výhodou 4 až 10 násobek hmotnosti separátoru (tj. 400 až 1000% nasákavost).

- 35 Porozita separátoru je s výhodou vyšší než 20 %, s výhodou vyšší než 50 % (stanoveno výpočtem jako poměr objemu separátoru a objemu nasáknutého elektrolytu, který se vypočte z poměru hmotností separátoru před a po nasáknutí elektrolytem 1M LiPF₆ v EC/DMC).

- 40 Porozita nestlačeného separátoru je s výhodou v rozmezí 50 až 90 %. Výhodněji je porozita nestlačeného separátoru vyšší než 80 %, nejvýhodněji v rozsahu 75 až 90 %.

Porozita po stlačení silou 100 kPa je s výhodou v rozmezí 20 až 55 %.

- 45 S výhodou má alespoň 90 % hmotn. vláken tloušťku v rozmezí 20 až 500 nm.

- Velikost pórů separátoru je s výhodou v rozmezí 0,02 až 2,5 mikrometru, s výhodou 0,02 až 1 mikrometr (tj. 20 až 1000 nm), ještě výhodněji v rozmezí 20 až 500 nm. Velikost porů separátoru je v některých provedeních v rozmezí 20 nm až 150 nm (zejména pokud separátor
50 obsahuje anorganické částice).

Sklo je materiál na bázi oxidu křemičitého, a může dále obsahovat příměsí oxidů IA, IIA nebo IIIA skupiny periodické tabulky. S výhodou se jedná o skla vybraná ze skupiny A, C, D, E, R na bázi aluminoborosilikátů, nebo aluminosilikátů s příměsí alkalických oxidů jako jsou CaO, MgO

nebo B_2O_3 . Sklem může být například silikátové sklo, draselnovápenaté sklo, sodnovápenaté sklo, borosilikátové sklo.

5 V případě použití nevodivých anorganických částic je hmotnostní podíl částic k celkové hmotnosti separátoru do 20 % hmotn.

10 Nevodivé anorganické částice mohou být částice o největším rozměru od 10 do 700 nm, s výhodou do 500 nm, výhodněji o největším rozměru 200 až 300 nm. Takové částice mohou být tvořeny nevodivými oxidy kovů. Ve výhodném provedení mohou být těmito oxidy kovů například oxid křemičitý, oxid hlinitý nebo oxid titaničitý.

Nevodivé anorganické částice mohou být také skleněná vlákna o délce do 20 mikrometrů, s výhodou do 10 mikrometrů, a tloušťce v rozmezí 20 až 1500 nm.

15 Vlákna tvoří makroporézní matici, a nevodivé anorganické částice jsou mechanicky zachycené na vláknech a ve struktuře makroporézní matrice bez použití jakýchkoli pojiv. Pokud anorganické částice úplně vyplní pór(y) matrice, vytvoří krustu s velikostí pórů menší než je velikost anorganických částic. Takto lze upravovat a optimalizovat velikost pórů separátoru.

20 Separátor je prostý organických pojiv. Rovněž neobsahuje anorganická pojiva. Anorganická pojiva jsou práškovité látky, které po kontaktu s kapalinou (vodou) lze použít ke spojení vláken.

25 Separátor podle vynálezu je tvořen výhradně anorganickou hmotou, vytvářející až tři typy porozit, ze kterých se skládá konečná porozita separátoru. Porozita matrice, porozita částečně zesílených vláken matrice a porozita zcela zaplněné výplně matrice.

30 Anorganické materiály tvořící anorganické částice podle vynálezu jsou keramické materiály vybrané ze skupiny tvořené oxidy křemíku, hliníku nebo zirkonia, titanu, křemičitany, titanáty, hlinitokřemičitany, zirkonium křemičitany, čedičem, a/nebo jejich směsi, a/nebo skla vybraná ze skupiny A, C, D, E, R na bázi alumino-borosilikátů, nebo aluminosilikátů s příměsí alkalických oxidů jako jsou CaO , MgO nebo B_2O_3 .

Tloušťka separátoru po stlačení silou 100 kPa se s výhodou pohybuje v rozmezí 0,050 až 2 mm.

35 Vrstva separátoru má s výhodou plošnou hmotnost, která se pohybuje v rozmezí 10 až 200 g/m^2 .

Ve výhodném provedení má separátor o plošné hmotnosti 10 až 200 g/m^2 má porozitu v rozmezí 20 až 95 %, výhodněji alespoň 50 % bez stlačení, ještě výhodněji 75 až 90 % bez stlačení; a velikost pórů 50 až 1500 nm, s výhodou menší než 500 nm, nejlépe 150 nm.

40 V separátoru pro použití v Li-S bateriových člancích může být matrice separátoru dále vyplněna částicemi zabraňujícími migraci polysulfidů, např. oxid titaničitý, titan nitrid, grafen, oxid zirkoničitý.

45 Separátor podle předkládaného vynálezu se připraví postupem, kdy se nejprve dispergují skleněná vlákna ve vodě, upraví se kyselost směsi na hodnotu pH v rozmezí 2 až 5, s výhodou 2,5 až 4, a následně se směs prolije přes síto, vzniklá vrstva se vysuší při teplotě 100 až 200 °C za tvorby makroporézní matrice. V případě, že má separátor obsahovat také anorganické částice, vnesou se tyto částice ve formě suspenze či disperze ve vodě na makroporézní matici. Následně se makroporézní matrice samotná nebo s anorganickými částicemi vypálí při teplotě v rozmezí 50 300 až 800 °C.

Dalším předmětem vynálezu je lithiová baterie, obsahující alespoň jeden pár elektrod oddělený separátorem podle předkládaného vynálezu, přičemž tloušťka (stlačeného) separátoru se volí tak,

aby její poměr k tloušťce elektrod byl 1:2 až 1:10. Elektrody mají s výhodou tloušťku 100 mikrometrů až 4 mm, výhodněji 0,3 až 2 mm, nejvýhodněji 0,5 až 1 mm.

Materiály elektrod lithiových baterií jsou známy odborníkovi v oboru.

5

Výhodou separátoru podle vynálezu je jeho snadná vyrobiteľnosť. Vodná suspence anorganických nanovláken se proleje sítím, vysuší. Získá se mezoporézní matrice s velikostí pórů typicky 20 až 2500 nm. Tato matrice je využitelná jako separátor pro nízkovýkonové baterie nebo se může upravit do formy vhodné pro vysoko výkonové baterie tím, že se dále proleje vodnou suspenzí nevodivých anorganických částic, a opět se vysuší/vypálí a rozřeže na jednotlivé separátory.

10

Matrice se tímto doplní inertními, elektricky nevodivými částicemi anorganických materiálů o velikosti 10 až 700 nanometrů ulpívajících na vláknech a/nebo v mezoporézní struktuře matrice VanDer Wallsovými silami, bez použití jakýchkoliv pojiv. V místě kompletního vyplnění pórů matrice vytváří částice anorganických materiálů krustu s velikostí pórů menší než je odpovídající velikost použitých částic anorganických materiálů. Tyto anorganické materiály s výhodou mohou být keramické materiály, sklo, čedič a nerozpustné oxidy kovů. Takto strukturovaně vytvořená úprava matrice zajišťuje nízký měrný odpor a vysokou mobilitu lithiových iontů při průchodu separátorem I při tloušťkách několika milimetrů. Dále zabraňuje prorůstání dendritů kovového lithia, zvyšuje bezpečnost a spolehlivost separátoru a umožňuje zvýšit rychlosti nabíjení a vybíjení akumulátoru.

15

20

Získaný separátor má díky nepřítomnosti chemických pojiv a van der Waalsovým silám vysokou pevnost, pružnost a chemickou odolnost.

25

Tímto způsobem lze v separátoru vytvořit vrstvy s různou hustotou a velikostí pórů. V meziprostoru vláken matrice lze vytvořit porozitu s až o 70 % zmenšenými póry než v původní vlákně matrice. V místě kompletního vyplnění pórů matrice, zejména u povrchu matrice, vytváří krustu s definovanou velikostí pórů, která je menší než je odpovídající velikost použitých částic anorganických materiálů. Uvnitř matrice, v závislosti na vlastnostech použitých částic anorganického materiálu dochází ke většímu či menšímu ulpívání těchto částic na vláknech matrice a vytváří se zde mezoporézní vrstva s předem nastavitelnou velikostí a hustotou pórů.

30

Úpravy matrice vedou ke zvýšení spolehlivosti separátoru z hlediska elektrického oddělení elektrod, iontové vodivosti a zabránění prorůstání dendritů lithia separátorem.

35

Separátor snadno odolává vysokým teplotám i v rozmezí 500 °C až 1000 °C v závislosti na použitých anorganických materiálech, má vysokou tlakovou ztrátu, vynikající iontovou vodivost, nulovou elektrickou vodivost a z toho vyplývající skvělé separační vlastnosti.

40

Díky smáčivému povrchu anorganických materiálů a dokonalé otevřenosti pórů má separátor vysokou mobilitu lithiových iontů ve struktuře separátoru, což umožňuje bezpečné nabíjení akumulátoru i při vysokých výkonech.

45

Při tloušťce 50 až 1000 mikrometrů, malé velikosti pórů a velmi dobré homogenitě má separátor podle vynálezu vynikající odolnost proti prorůstání dendritů kovového lithia i při vyšší rychlosti nabíjení akumulátorů, a s tím spojenou vyšší bezpečnost baterií.

Separátor funguje i pro použití v Li-S bateriových člancích jako iontová membrána zabraňující migraci polysulfidů, které vznikají na katodě a které v případě kontaktu těchto molekul s kovovým lithiem jej zničí. V tomto případě matrice obsahuje navíc společně s elektricky nevodivými částicemi skla nebo keramických materiálů o velikosti 10 až 700 nanometrů ulpívajícími na nanovlákněch a v jejich mezoporézní struktuře také částice zabraňující migraci polysulfidů vybraných ze skupiny tvořené nitridem kovu nebo oxynitridem kovu, grafenem a/nebo oxidem grafenu.

55

Separátor je odolný proti nevodným elektrolytům obsahujícím fluor.

5 Tloušťka separátoru se s výhodou pohybuje v rozmezí 50 až 1000 mikrometrů s porozitou 20 až 95 % a s velikostí porů 20 nm až 2500 nm, s výhodou 70 až 150 nm. Plošná hmotnost separátoru je s výhodou v rozmezí 20 až 500 g/m².

Tlakový spád separátoru je minimálně 300 Pa/100g/m² a s výhodou přes 1000 Pa/100g/m².

10 Výhodou je i vysoká nasákavost i pevnost separátoru s vysokou tržnou délkou 0,3 až 2,0 km a až 70% stlačitelností bez poškození.

Objasnění výkresů

15

Obr. 1 je SEM snímek horní strany separátoru z příkladu 1, s měřítkem velikosti struktury matrice.

20

Obr. 2 znázorňuje napěťovou křivku článku z příkladu 1, při 8 hodinách nabití a 8 hodinách vybití.

25

Obr. 3 ukazuje snímek z elektronového mikroskopu zobrazující strukturu kompozitního anorganického separátoru sklo-AL₂O₃ z příkladu 2 (obalená vlákna a částečně vyplněné póry).

Obr. 4 je snímek z elektronového mikroskopu zobrazující strukturu kompozitního anorganického separátoru sklo-AL₂O₃ z příkladu 3 (obalená vlákna, vyplněné póry a vytvořená hustá homogenní Al₂O₃ krusta na povrchu matrice).

30

Obr. 5 znázorňuje napěťovou křivku článku z příkladu 3, při 1,5 hodiny nabití a 1,5 hodiny vybití.

Obr. 6 je snímek z elektronového mikroskopu řezu sklo-TiO₂ kompozitním separátorem z příkladu 4.

35

Obr. 7 ukazuje příčný řez separátorem o tloušťce 446 nm s orientovanou strukturou nanovláken matrice vyplněnou TiO₂ nanočásticemi penetrovanými do hloubky okolo 200 mikrometrů, vytváří velikost porů okolo 25 nm (příklad 5), snímek je z elektronového mikroskopu.

40

Obr. 8 je snímek z elektronového mikroskopu znázorňující povrch matrice s krustou TiO₂ nano-anatasy (příklad 5).

Obr. 9 ukazuje průběh cyklování článku z příkladu 5.

45

Obr. 10 ukazuje průběh cyklování článku z příkladu 6.

Obr. 11 ukazuje průběh cyklování článku z příkladu 7 (srovnávací příklad).

Obr. 12 ukazuje průběh cyklování článku z příkladu 8 (srovnávací příklad).

50

Příklady uskutečnění vynálezu

Metody:

Složení separátoru (hmotnostní % vláken a hmotnostní % anorganického materiálu) bylo stanoveno gravimetricky navážením složek, tj. matrice a anorganického materiálu, pomocí přesných laboratorních vah. Částice anorganického materiálu se s váhovou odchylkou menší než 5% (ztráty) zachytí na matrici.

5

Tloušťka separátoru: měření bez přítlaku a při konstantním přítlaku 20 kPa probíhalo na tloušťkoměru VEB FENMESGERÄTEWERK FREIBERG, s plochou tloušťkoměru 10 cm². Měří se v mm.

10 Měření tloušťky separátoru po stlačení separátoru silou 100 kPa bylo prováděno na tloušťkoměru LWBK (AB Lorentzen & Wettre), typ 1-2, s konstantním přítlakem 100 kPa, průměrem dotykových ploch 16 mm a velikostí dotykové plochy 2 cm². Měří se v jednotkách mm.

15 Plošná hmotnost byla měřena gravimetricky tak, že se z pásu separátoru vytrhl podle šablony vzorek o rozměrech 100x100 mm, který byl zvážen s přesností na 0,01 g, a výsledná hmotnost byla přepočtena na plochu 1 m². Udává se v g/m².

20 Nasákavost elektrolytu byla stanovena gravimetricky jako hmotnost nasáklého elektrolytu 1M LiPF₆ v EC/DMC (ethylenkarbonát/dimethylkarbonát; v poměru objemů (v:v) = 1:1 a měrnou vahou při 25 °C 1,3 g/cm³) ve vzorku separátoru o rozměrech 10 x 10 cm, vztažená na hmotnost separátoru před nasáknutím. Nasáknutí elektrolytu bylo prováděno do konstantní hmotnosti nasáklého separátoru. Hmotnost nasáklého elektrolytu byla vypočtena jako rozdíl hmotnosti separátoru po nasáknutí a hmotnosti suchého separátoru (před nasáknutím). Nasákavost byla měřena u nestlačeného separátoru.

25

Porozita byla stanovena výpočtem z objemu (plocha x tloušťka) a objemu elektrolytu vypočteného z rozdílu hmotností separátoru před a po nasáknutí elektrolytem.

$$Porozita [\%] = \text{Objem separátoru} / \text{objem elektrolytu}$$

30

Použité metody stanovení porozity:

1) Bez stlačení – separátor 10x10 cm a tloušťce stanovené tloušťkoměrem se zváží, následně namočí do elektrolytu o dané specifické hustotě 1,3 g/cm³ a zváží znovu. Takto se stanoví objem elektrolytu a porozita se spočítá podle uvedené rovnice s tím, že objem separátoru je spočítán jako součin 10 x 10 cm x tloušťka stanovená tloušťkoměrem.

35

2) Stlačení 100 kPa – čtyřicet separátorů 10x10 cm se zváží a naskládá na sebe mezi kovové planparalelní destičky a stlačí silou 100 kPa. Změří se váha a tloušťka tohoto svazku (vzdálenost mezi destičkami), čímž je určen objem separátoru. Stlačený svazek se ponoří na 4 hodiny do elektrolytu, který do něho nasákne. Následně se stanoví přírůstek váhy nasáknutím elektrolytu a podělením měrnou hustotou elektrolytu se spočítá objem elektrolytu. Porozita stlačených separátorů se dále spočítá podle uvedené rovnice.

45

Velikost pórů byla stanovena pomocí elektronové mikroskopie odečtením velikostí alespoň 50 pórů ze snímku, a vypočtením průměru z těchto velikostí.

50 Tlakový spád byl měřen na mikromanometru se sklonným ramenem Mikrotechna-Modřany, typ UMK při nastavených podmínkách rotametru 75 (5 l/min; 0,0167 m/s). Kontrola funkce byla prováděna tzv. kalibrační destičkou s kalibrovanou hodnotou 300 až 310. Udává se v Pa/100g/m².

55 Pevnost byla měřena na trhacím stroji Labor Tech, Labtest 2.005S. Udává se jako tržná délka v jednotkách km. ČSN IEC 60050-212.

Elektrochemické měřicí metody byly prováděny na BaSyTec Battery Test System. Využívané metody zahrnují potenciometrii, amperometrii a voltometrii.

5 Příklad 1

Anorganická vlákna oxidu křemičitého (SiO_2) o délce typicky v rozmezí 0,5 až 5 mm a tloušťce 20 až 1500 nm byla dispergována ve vodě a tato směs byla naředěna a její kyselost upravena na pH 4. Poté byla tato směs prolita přes síto, kde vytvořila pravidelnou vrstvu, která byla vysušena při teplotě 250 °C, a následně vypečena při teplotě 700 °C za tvorby porézní matrice separátoru. Takto připravená matrice byla vystříhána na konkrétní tvar separátorů a ty byly použity v akumulátoru s elektrodami o tloušťce 1 mm. Separátory vykazovaly tyto vlastnosti:

Tloušťka separátoru bez stlačení – 0,3 mm.

15

Tloušťka separátoru po stlačení silou 100 kPa – 0,15 mm.

Plošná hmotnost – 50 g/m².

20 Nasákavost elektrolytu byla 1:6,2 vztaženo na hmotnost nestlačeného separátoru.

Porozita 79 % před stlačením, 40 % po stlačení silou 100 kPa.

Velikost pórů statisticky stanovená z elektronové mikroskopie < 500 nm.

25

Tlakový spád separátoru- 720 Pa/100g/m².

Obr. 1 ukazuje snímek horní strany separátoru z příkladu 1. pořízenou field emission elektronovým mikroskopem (FE SEM). Ze snímku je patrné, že typická velikost pórů se pohybuje okolo 500nm (0,5 μm).

30

Testovací článek na bázi chemie katoda – lithium nikl mangan kobalt oxid (NMC-LiNixCo_{(1-x)/2}Mn_{(1-x)/2}O₂)/ anoda-grafit s tloušťkou elektrod 1 mm (3D), zkonstruovaný s použitím tohoto separátoru, má vynikající vybíjecí výkon (až 1000 A nárazově a 50 A kontinuálně), vykazuje plné využití kapacity (500 Wh), nízký měrný odpor a nízké ztráty odporem (< 5%).

35

Plného nabití z vybitého stavu lze docílit rychlostí C/4 (4 hodiny). Typická napěťová křivka nabití s vybitím konstantní proudem při relativně pomalém cyklování 8 hodin nabíjení a 8 hodin vybíjení byla změřena komerčním zařízením BaSyTec Battery Test System a je ukázána na obr. 2.

40

Příklad 2

45 Anorganická vlákna skla o délce typicky v rozmezí 0,5 až 5 mm a tloušťce 20 až 1000 nm byla dispergována ve vodě a tato směs byla naředěna a kyselost upravena na 2,5 pH. Poté byla tato směs prolita přes jemné pohyblivé síto, kde vytvořila pravidelnou vrstvu, která byla vysušena při teplotě 150 °C, vytvářejíc porézní matrici. Do takto připravené matrice byly vneseny mokrou cestou keramické částice oxidu hlinitého o průměrné velikosti částic 250 nm, které penetrovaly dovnitř této matrice a obalily její vlákna. Tento kompozit byl následně usušen při 350 °C za vzniku vrstvy matrice separátoru, ze které následně byly vyřezány separátory konkrétních tvarů a ty byly použity v akumulátoru s trojrozměrnými elektrodami o tloušťce 0,5 mm.

50

Separátory vykazovaly tyto vlastnosti:

55

Složení: sklo (90%), Al_2O_3 (10%).

Tloušťka bez stlačení – 0,32 mm.

5 Tloušťka po stlačení silou 100 kPa – 0,17 mm.

Plošná hmotnost separátoru – 45 g/m².

Nasákavost elektrolytu byla 590 % hmotn., vztaženo na hmotnost nestlačeného separátoru.

10

Porozita 64 % před stlačením, 34 % po stlačení silou 100 kPa.

Velikost pórů < 300 nm.

15 Tlakový spád – 950 Pa/100g/m².

Obr. 3 ukazuje obrázek horní strany separátoru, pořízenou field emission elektronovým mikroskopem (FE SEM).

20 Baterie na bázi chemie NMC/grafit s tloušťkou elektrod 1 mm (3D), zkonstruovaná s použitím tohoto separátoru, má vynikající vybíjecí výkon (až 1000 A), plné využití kapacity (500 Wh) a malé ztráty (< 4%).

25 Nabití z vybitého stavu lze docílit bezpečně až rychlostí C/3 (3 hodiny). Při přebíjení článku trojnásobným proudem, než je doporučený došlo k průniku lithia separátorem při napětí 4,17 V.

Příklad 3

30 Anorganická vlákna draselnovápenatého skla o délce typicky v rozmezí 0,5 až 5 mm a tloušťce 20 až 1500 nm byla dispergována ve vodě a tato směs byla naředěna a kyselost upravena na pH 3. Poté byla tato směs prolita přes pohyblivé síto, kde vytvořila pravidelnou vrstvu, která byla vysušena při teplotě 150 °C, vytvářejíc porézní matici. Do takto připravené matrice byly vneseny mokrou cestou keramické částice oxidu hlinitého o průměrné velikosti částic 250 nm, které penetrovaly dovnitř této matrice, přilepily se mechanicky na její vlákna a zároveň zasytily

35 póry matrice a na povrchu vytvořily hustou homogenní krustu Al_2O_3 , velikost pórů kompozitu se tím změnila v průměru na 150 nm (obr. 4). Tento kompozit byl následně usušen při 350 °C za vzniku vrstvy, ze které byly vyřezány separátory, a ty byly použity v akumulátoru s trojrozměrnými elektrodami o tloušťce 0,5 mm.

40 Separátory vykazovaly tyto vlastnosti:

Složení: sklo 88%, Al_2O_3 (12%).

Tloušťka bez stlačení – 0,31 mm.

45

Tloušťka po stlačení silou 100 kPa - 0,17 mm.

Plošná hmotnost – 57g/m².

50 Nasákavost elektrolytu byla 570 % hmotn., vztaženo na hmotnost nestlačeného separátoru.

Porozita 81 % před stlačením, 44 % po stlačení silou 100 kPa.

Velikost pórů (statisticky stanovená z elektronové mikroskopie) ~ 150 nm.

55

Tlakový spád – 1050 Pa/100g/m².

Baterie na bázi chemie NMC/grafit s tloušťkou elektrod 0,5 mm (3D), zkonstruovaná s použitím tohoto separátoru, má vynikající výkon (až 1000 Amp nárazově a 120 A kontinuálně), vysoké využití kapacity a relativně nízké ztráty.

Plného nabití z vybitého stavu lze docílit rychlostí C/1,5 (1,5 hodiny), přičemž ani při takto rychlém cyklu nedochází k průniku lithia separátorem.

Graf na obr. 5 ukazuje hladké průběhy napětí při proudové 120A zátěži – přibližně 1,5 hodiny čas nabití a vybití.

Příklad 4

Anorganická vlákna sodnovápenatého skla o délce typicky v rozmezí 0,5 až 5 mm a tloušťce 20 až 1500 nm byla dispergována ve vodě a tato směs byla naředěna a kyselost upravena na pH 3. Poté byla tato směs prolita přes pohyblivé síto, kde vytvořila pravidenou vrstvu, která byla vysušena při teplotě 150 °C, vytvářející porézní matici. Do takto připravené matrice byly vneseny mokrou cestou keramické částice oxidu titaničitého s krystalovou strukturou rutilu o průměrné velikosti částic 250 nm, které penetrovaly dovnitř této matrice. Krystalky oxidu titaničitého se na rozdíl od předchozího příkladu nepřilepily mechanicky na vlákna matrice, ale zasytily ji v celém objemu, měníce tímto porozitu kompozitu v průměru na 150 nm. Tento kompozit byl následně usušen při 350 °C za vzniku vrstvy, ze které byly vyřezány separátory do konkrétních tvarů a ty byly použity v akumulátoru s trojrozměrnými elektrodami o tloušťce 0,5 mm.

Separátory vykazovaly tyto vlastnosti:

Složení: sklo 87 %, TiO₂ (13 %).

Tloušťka bez stlačení – 0,32 mm.

Tloušťka po stlačení silou 100 kPa – 0,18 mm.

Plošná hmotnost 60g/m².

Nasákavost elektrolytu byla 600 % hmotn., vztaženo na hmotnost nestlačeného separátoru.

Porozita 79 % před stlačením, 45 % po stlačení silou 100 kPa.

Velikost pórů (statisticky stanovená z elektronové mikroskopie) ~ 150 nm.

Tlakový spád – 1030 Pa/100g/m².

Baterie na bázi chemie NMC/grafit s tloušťkou elektrod 0,5 mm (3D), zkonstruovaná s použitím tohoto separátoru, má stabilní vybíjecí výkon a nízké ztráty a vlastnosti tohoto kompozitního separátoru jsou srovnatelné s kompozitním separátorem sklo-Al₂O₃ z příkladu 2. Obr 6 ukazuje detail příčného řezu tímto separátorem.

Příklad 5

Anorganická vlákna borosilikátového skla o délce typicky v rozmezí 0,5 až 5 mm a tloušťce 20 až 1500 nm byla dispergována ve vodě a tato směs byla plynule naředěna destilovanou vodou a kyselost upravena na 2,5 pH. Poté byla tato směs prolita přes pohyblivé síto, kde vytvořila pravidenou vrstvu, která byla vysušena při teplotě 150 °C, vytvářejíc porézní matici. Do takto

připravené matrice byly vneseny mokrou cestou keramické nano částice oxidu titaničitého s krystalovou strukturou anatasu o průměrné velikosti částic 50 nm, které penetrovaly dovnitř této matrice a zároveň zasytily především horní póry matrice, vytvářejíce homogenní krustu a měníce tímto velikost pórů kompozitu v průměru na 50 nm. Tento kompozit byl následně usušen při 350 °C za vzniku vrstvy, ze které byly vyřezány separátory do konkrétních tvarů a ty byly použity v akumulátoru s trojrozměrnými elektrodami o tloušťce 0,5 mm.

Separátory vykazovaly tyto vlastnosti:

10 Složení: sklo 90 %, TiO₂ (10 %).

Tloušťka bez stlačení – 0,44 mm.

Tloušťka po stlačení silou 100 kPa – 0,17 mm.

15

Plošná hmotnost – 55g/m².

Nasákavost elektrolytu byla 590 % hmotn., vztaženo na hmotnost matrice před stlačením.

20 Porozita 57 % před stlačením, 22 % po stlačení silou 100 kPa.

Velikost pórů (statisticky stanovená z elektronové mikroskopie) ~ 50 nm.

Tlakový spád – 1270 Pa/100g/m².

25

Na obr. 7 je znázorněn příčný řez separátorem o tloušťce 446 nm s orientovanou strukturou nanovláken matrice vyplněnou TiO₂ nanočásticemi penetrovanými do hloubky okolo 200 mikrometrů, vytváří krustu s velikostí pórů okolo 25 nm. Separátor o této tloušťce a s takto malou velikostí pórů je velmi těžké vyrobit u tradiční polymerové vrstvy. Takováto schopnost vytváření separátorů s jakoukoliv velikostí pórů umožňuje efektivně modifikovat vlastnosti separátorů pro rychlonabíjení.

30

Obr 8 ukazuje snímek z elektronového mikroskopu povrchu kompozitního separátoru s nanočásticemi anatasu s velikostí částic a pórů méně než 50 nm.

35

Baterie na bázi chemie NMC/grafit s tloušťkou elektrod 0,5 mm (3D), zkonstruovaná s použitím tohoto separátoru, má čisté průběhy nabíjení a vybití i při relativně rychlém cyklování C/2 (obr. 9).

40 Plného nabití z vybitého stavu lze docílit rychlostí C/2 (2 hodiny), přičemž nedochází k průniku lithia separátorem.

Příklad 6

45 Anorganická vlákna skla o délce typicky v rozmezí 0,5 až 5 mm a tloušťce 20 až 1000 nm byla dispergována ve vodě a tato směs byla naředěna a kyselost upravena na 2,5 pH. Poté byla tato směs prolita přes pohyblivé síto, kde vytvořila pravidelnou vrstvu, která byla vysušena při teplotě 150 °C, vytvářející porézní matrici. Do takto připravené matrice byla vnesena mokrou cestou krátká skleněná vlákna o typické délce 5 až 10 μm, která penetrovala dovnitř této matrice a spojila se mechanicky s vlákny matrice. Tento kompozit byl následně usušen při 350 °C za vzniku vrstvy, ze které byly vyřezány separátory, a ty byly použity v akumulátoru s trojrozměrnými elektrodami o tloušťce 0,5 mm.

50

Separátory vykazovaly tyto vlastnosti:

55

Složení: sklo 100 %.

Plošná hmotnost – 55g/m².

5 Tloušťka bez stlačení – 0,33 mm.

Tloušťka po stlačení silou 100kPa – 0,17 mm.

Nasákavost elektrolytu byla 610 % hmotn., vztaženo na hmotnost matrice před stlačením.

10

Porozita 76 % před stlačením, 39 % po stlačení silou 100 kPa.

Velikost pórů (statisticky stanovená z elektronové mikroskopie) < 300 nm.

15 Tlakový spád – 1050 Pa/100g/m².

Baterie na bázi chemie NMC/grafit s tloušťkou elektrod 1 mm (3D), zkonstruovaná s použitím tohoto separátoru, má stabilní výkon, nízké ztráty a plné využití kapacity (srovnatelné se separátorem z příkladu 2). Stabilní napěťový průběh cyklů je zřejmý z obr 10.

20

Příklad 7 (srovnávací)

Jako separátor byl použit komerčně dostupný skleněný papír běžně využívaný ve špičkových olovených akumulátorech. Tyto separátory byly použity/testovány v akumulátoru s trojrozměrnými elektrodami o tloušťce 0,5 mm na bázi NMC/Grafit.

25

Separátory vykazovaly tyto vlastnosti:

Složení: sklo 93 %, PVA 7 %.

30

Tloušťka bez stlačení – 0,3 mm.

Plošná hmotnost – 60 g/m².

35 Článek na bázi chemie NMC/grafit s tloušťkou elektrod 0,5 mm (3D), zkonstruovaná s použitím tohoto separátoru, má prakticky nepoužitelné vlastnosti. I při enormně pomalém nabíjení o délce 36 hodin separátor selhává již při 3,9 V, kdy následuje přebíjení, prudký nárůst teploty článku, stagnace napětí a hrozí selhání a výbuch článku. Průběh napětí, proudu a teploty je zobrazen na obr 11.

40

Příklad 8 (srovnávací)

Komerční plastový separátor 23 μm byl použit v jinak stejném článku na bázi chemie NMC/grafit s tloušťkou elektrod 0,5 mm (3D). Z rychlé degradace a o mnoho vyšších ztrát ve srovnání s kompozitními separátory s využitím uvedeného vynálezu je jasná výhoda těchto anorganických separátorů, kde se nezvyšuje v průběhu cyklování měrný odpor, ani nehrozí riziko průniku separátoru dendrity lithia.

45

Obr. 12 znázorňuje proudové, napěťové a teplotní průběhy prvních 300 cyklů. Ze zkracování délky cyklů je zřetelný rapidní pokles kapacity. Během cyklování se zvyšují také ztráty s narůstajícím vnitřním odporem.

50

Průmyslová využitelnost

Separátor podle vynálezu ve využitelný při výrobě lithiových baterií.

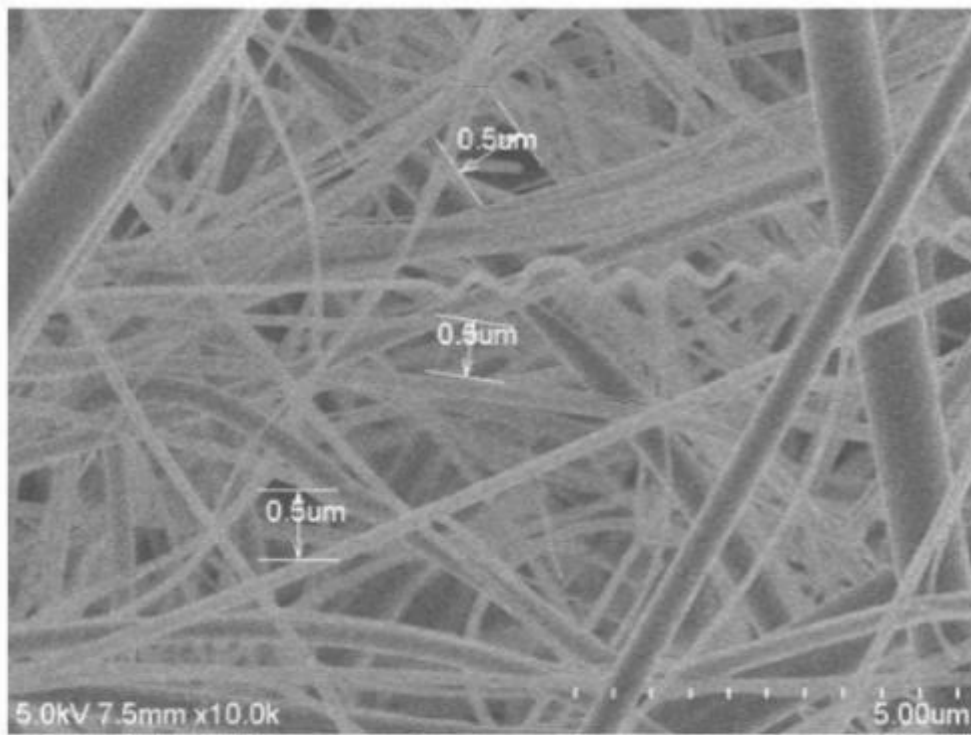
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Separátor pro lithiové baterie s elektrodami o tloušťce větší než 0,1 mm, **vyznačující se tím**, že je tvořen vzájemně propletenými elektricky nevodivými anorganickými vlákny, popřípadě s příměsí nevodivých anorganických částic, přičemž délka vláken se pohybuje v rozmezí 0,5 až 30 mm, a tloušťka vláken se pohybuje v rozmezí 20 až 1500 nm, přičemž materiálem vláken je sklo, velikost pórů separátoru je v rozmezí 0,02 až 2,5 mikrometrů, přičemž velikostí pórů separátoru se rozumí průměrná velikost pórů separátoru stanovená zprůměrováním alespoň 50 hodnot průměrů pórů odečtených ze snímku z elektronové mikroskopie, nasákavost separátoru vyjádřená jako hmotnost nasáklého elektrolytu 1M LiPF₆ v ethylenkarbonátu/dimethylkarbonátu v poměru objemů (v:v) = 1:1 činí 1 až 10 násobek hmotnosti separátoru.
2. Separátor podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že porozita separátoru, měřená u separátoru bez stlačení, je v rozmezí 50 až 90 %, a/nebo porozita separátoru, měřená po stlačení separátoru silou 100 kPa je v rozmezí 20 až 55 %.
3. Separátor podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že alespoň 90 % hmotn. vláken má tloušťku v rozmezí 20 až 500 nm.
4. Separátor podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že velikost pórů separátoru je v rozmezí 20 až 1000 nm, výhodněji v rozmezí 20 až 500 nm, ještě výhodněji v rozmezí 20 nm až 150 nm.
5. Separátor podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že obsahuje příměs nevodivých anorganických částic, přičemž hmotnostní podíl těchto částic k celkové hmotnosti separátoru je do 20 % hmotn., a přičemž nevodivé anorganické částice jsou částice o největším rozměru od 10 do 700 nm, s výhodou do 500 nm, výhodněji o největším rozměru 200 až 300 nm, nebo skleněná vlákna o délce do 20 mikrometrů, s výhodou do 10 mikrometrů, a tloušťce v rozmezí 20 až 1500 nm.
6. Separátor podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že nevodivé anorganické částice jsou tvořeny keramickým materiálem vybraným ze skupiny tvořené oxidy křemíku, hliníku nebo zirkonia, titanu, křemičitany, titanáty, hlinitokřemičitany, zirkonium křemičitany, čedičem, a jejich směsmi, a/nebo sklem vybraným ze skupiny A,C,D E, R na bázi alumino-borosilikátů, nebo aluminosilikáty s příměsí alkalických oxidů jako jsou CaO, MgO nebo B₂O₃.
7. Separátor podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že tloušťka separátoru po stlačení silou 100 kPa se pohybuje v rozmezí 0,050 až 2 mm.
8. Separátor podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že vrstva separátoru má plošnou hmotnost, která se pohybuje v rozmezí 10 až 200 g/m² při tloušťce vrstvy 100 mikrometrů.
9. Separátor podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že matrice separátoru je dále vyplněna částicemi zabraňujícími migraci polysulfidů, s výhodou vybranými ze skupiny oxid titaničitý, titan nitrid, grafen, oxid zirkoničitý.

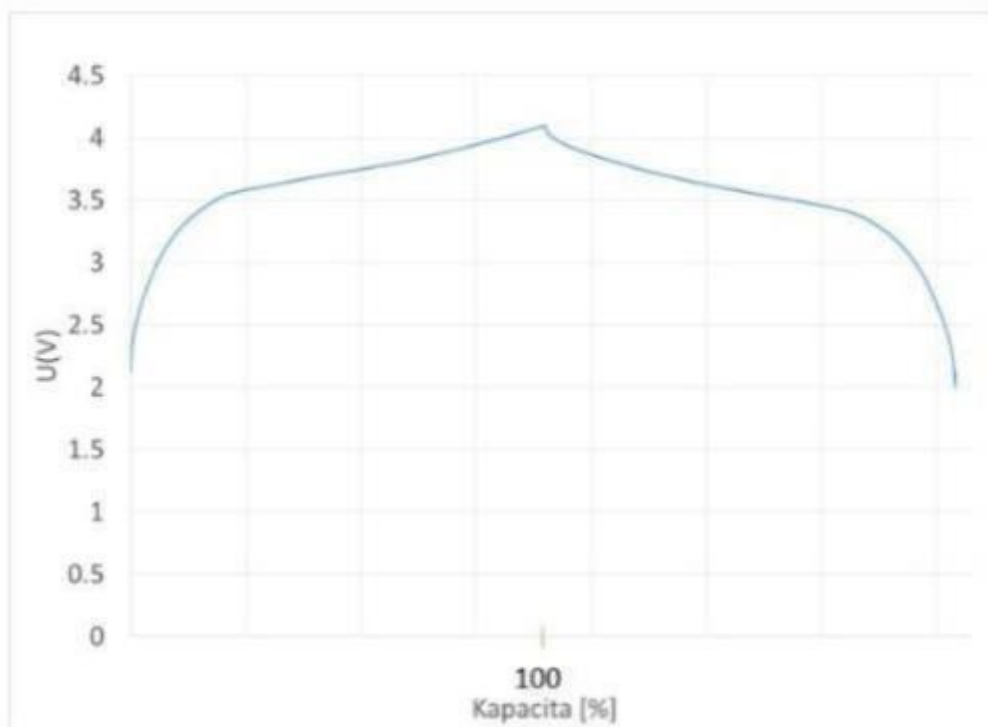
10. Lithiová baterie, **vyznačující se tím**, že obsahuje alespoň jeden pár elektrod oddělený separátorem podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, přičemž poměr tloušťky vrstvy separátoru k tloušťce elektrod se pohybuje v rozmezí 1:2 až 1:10, přičemž elektrody mají s výhodou tloušťku 100 mikrometrů až 4 mm, výhodněji 0,3 až 2 mm, nejvýhodněji 0,5 až 1 mm.

5

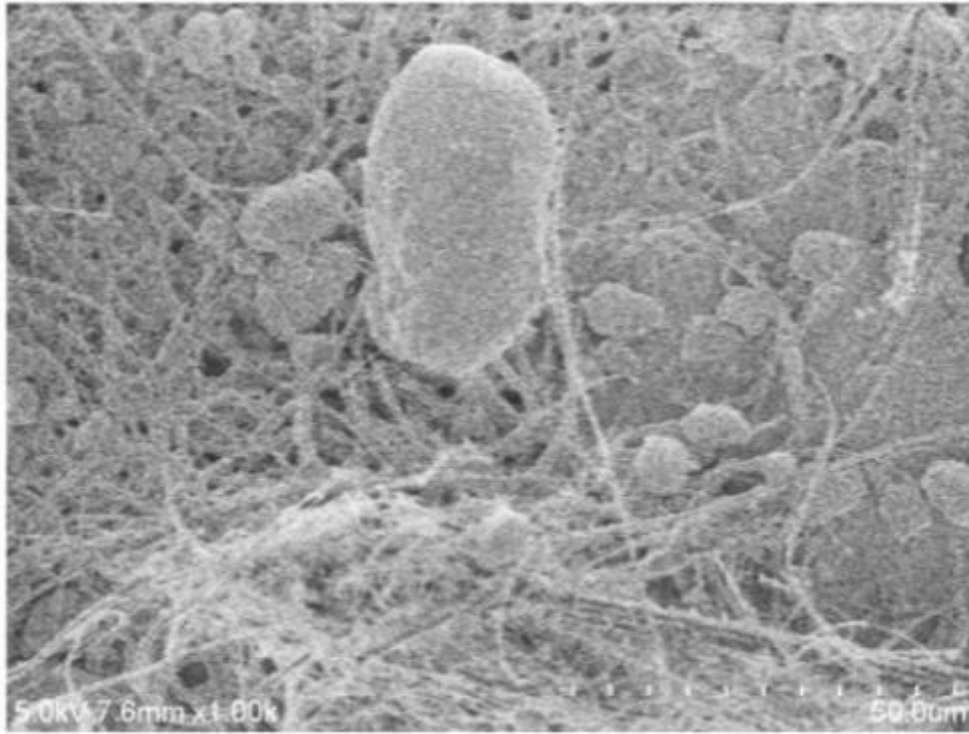
6 výkresů



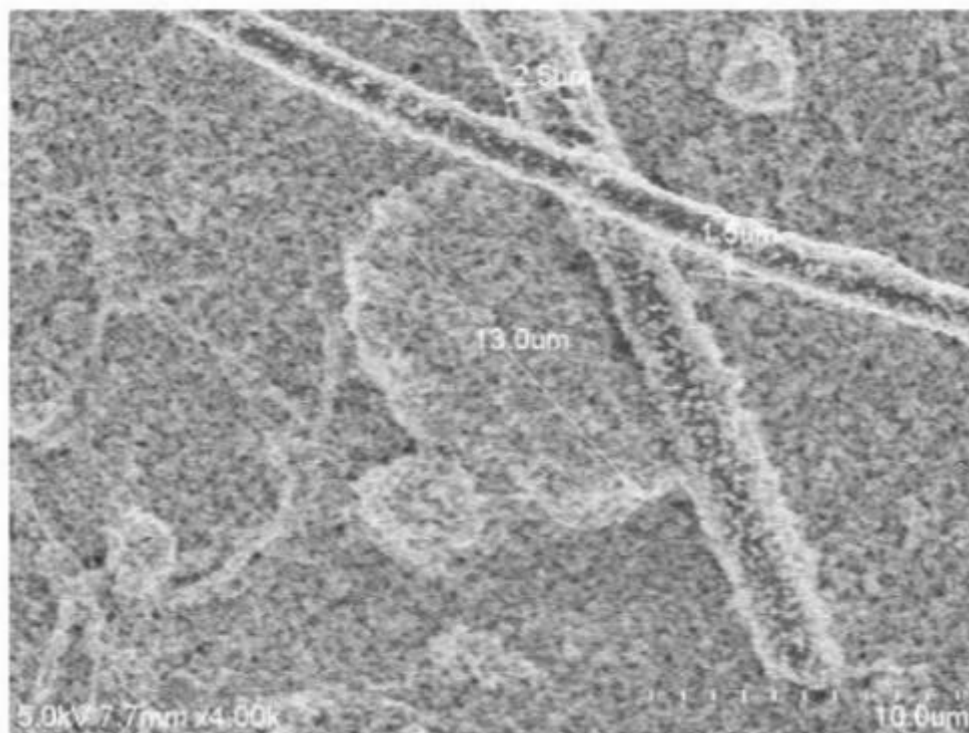
Obr. 1



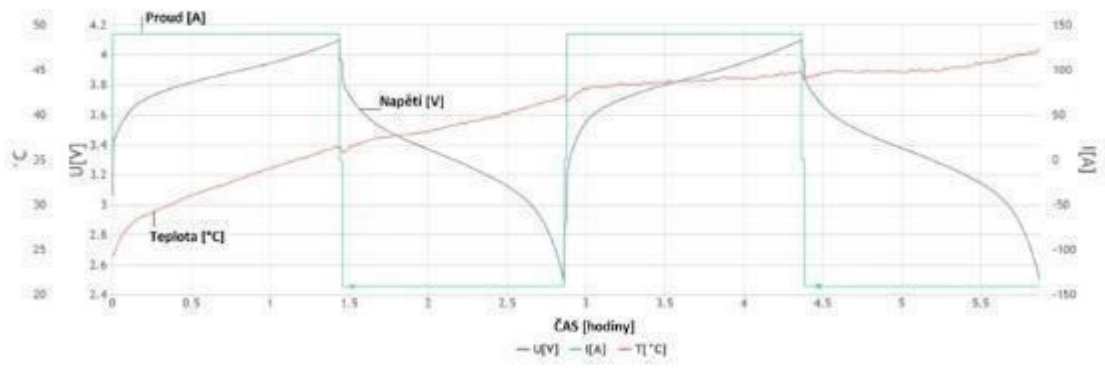
Obr. 2



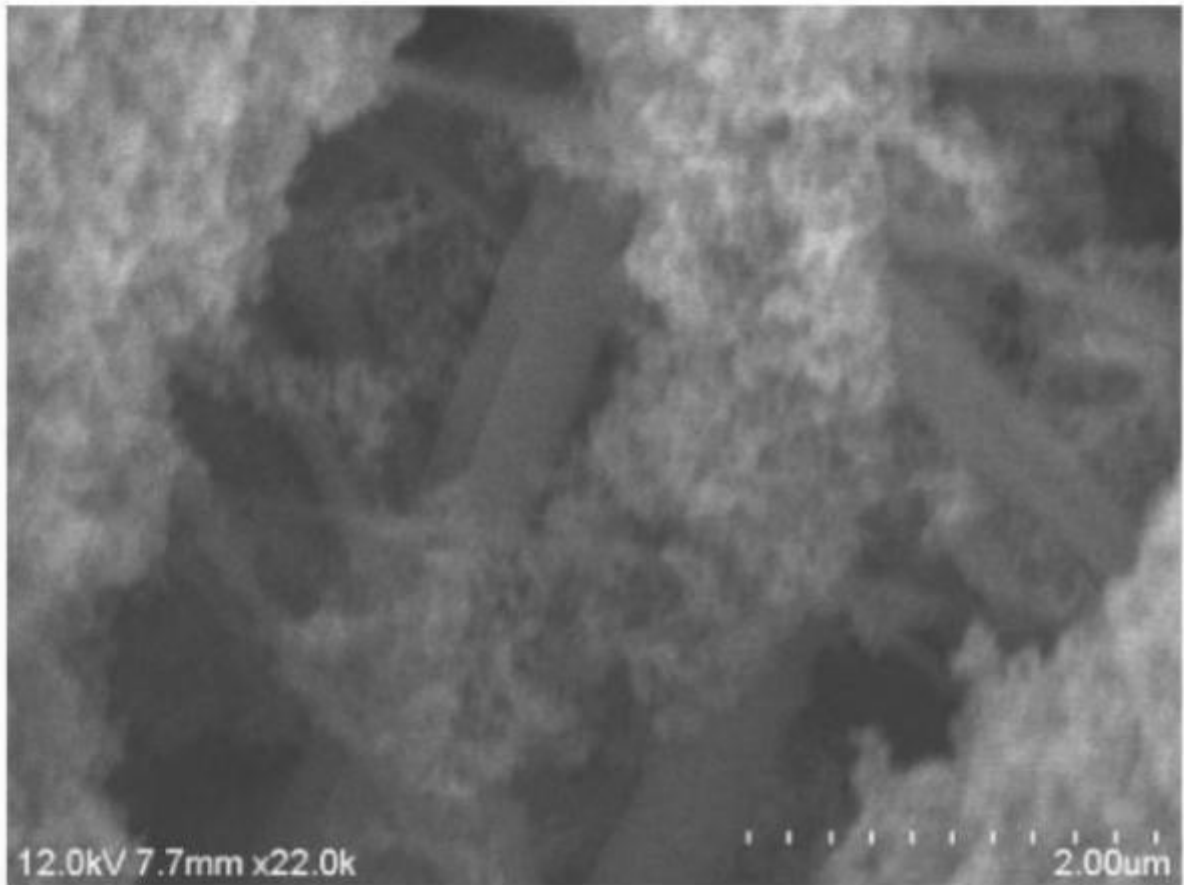
Obr. 3



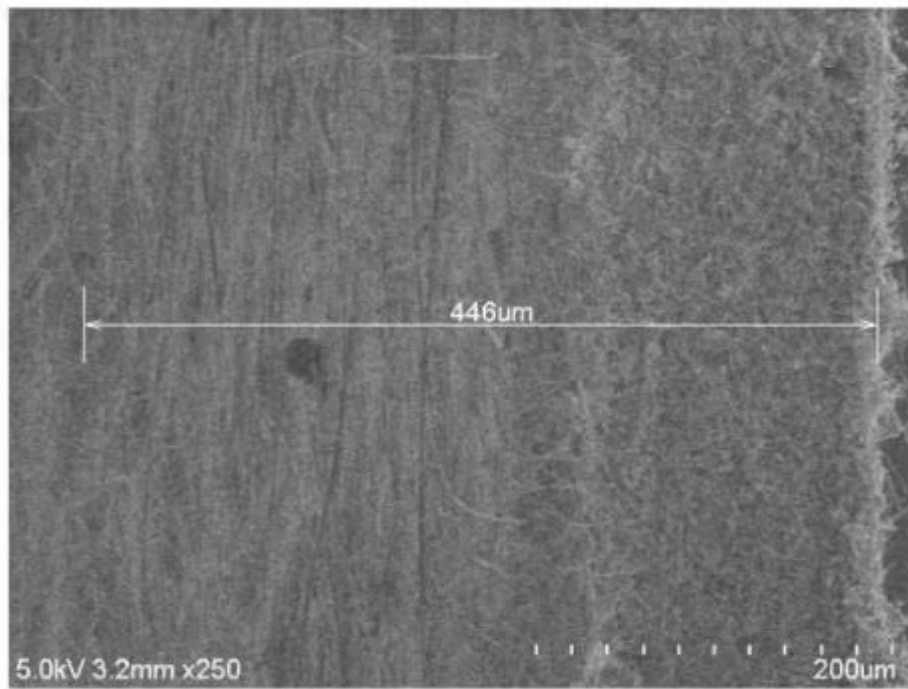
Obr. 4



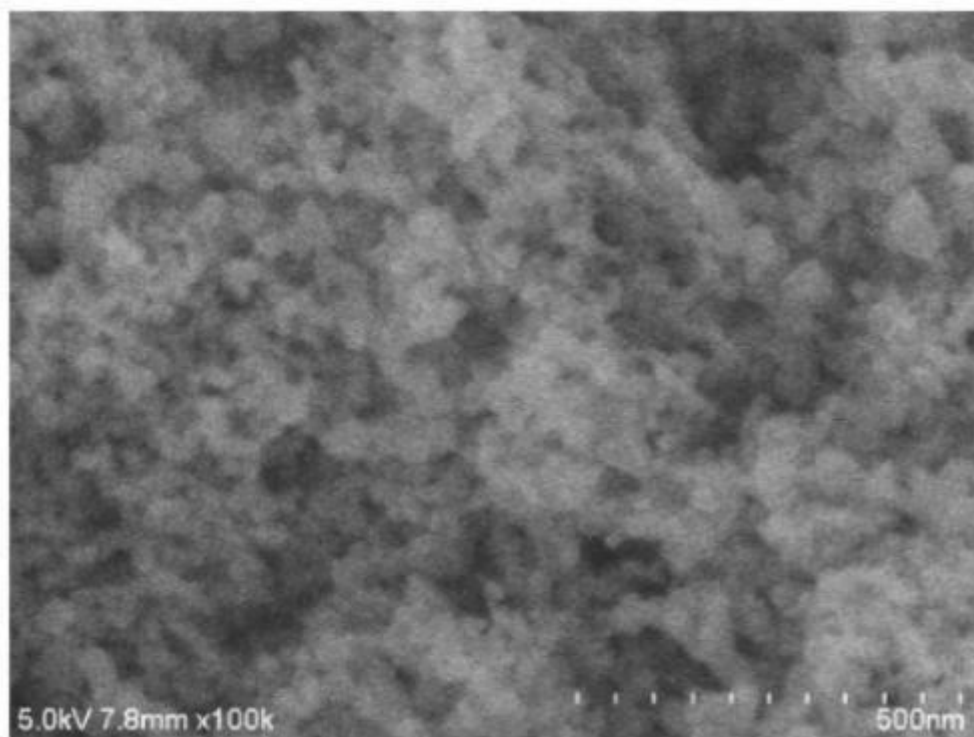
Obr. 5



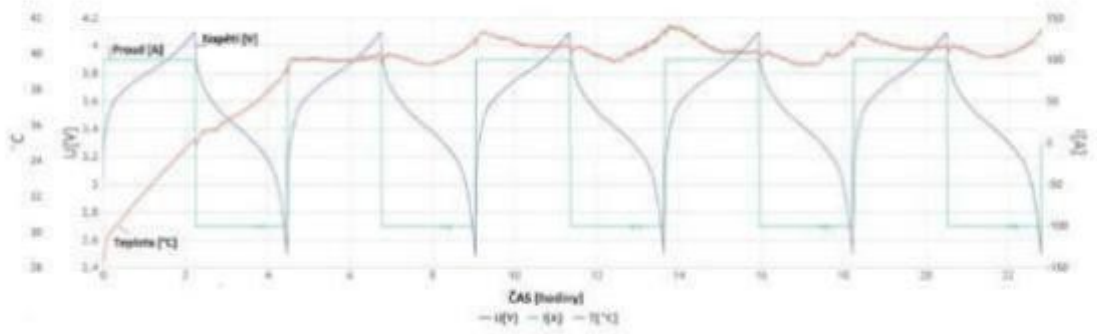
Obr. 6



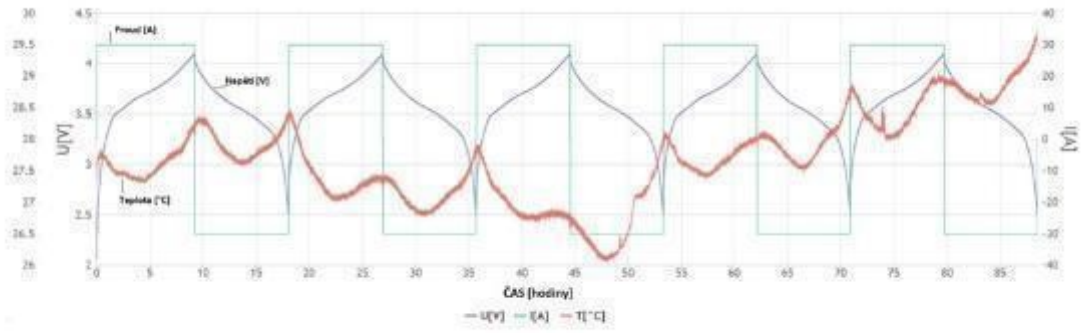
Obr. 7



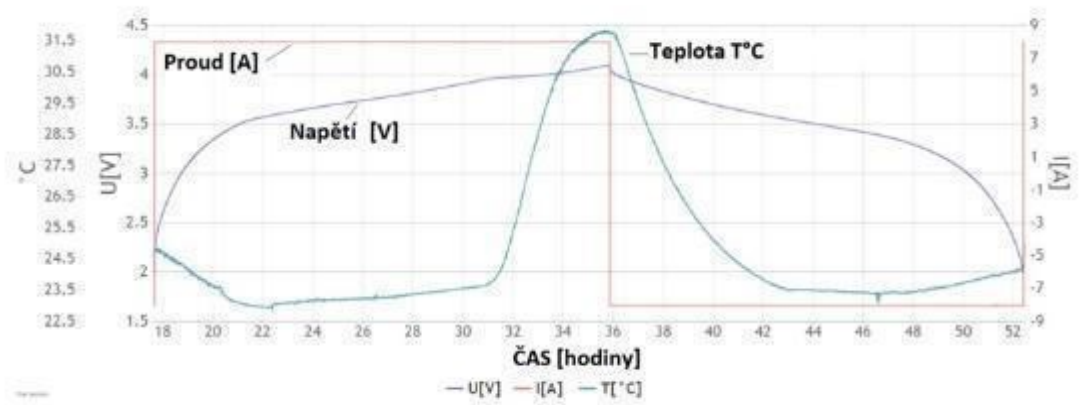
Obr. 8



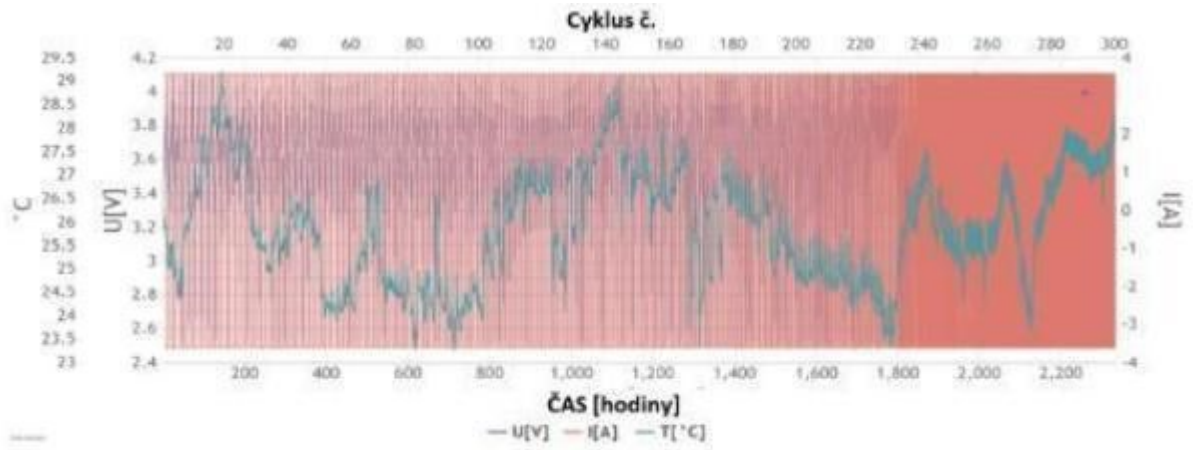
Obr. 9



Obr. 10



Obr. 11



Obr. 12