



FI000120475B

(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 120475 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

30.10.2009

(51) Kv.lk. - Int.kl.

H01M 6/40 (2006.01)
H01M 6/46 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(21) Patenttihakemus - Patentansökning

20070724

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag

24.09.2007

(24) Alkupaivä - Löpdag

24.09.2007

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

25.03.2009

(73) Haltija - Innehavare

1 • Enfucell Oy, Tekniikantie 12, 02150 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 • Zhang, Xia-Chang, Reunaniitty 1 C, 02200 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 • Talo, Anja, Komentajankatu 8 H 65, 02600 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

3 • Hongyang, Ning, Servinmajantie 6 B 24, 02150 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud

Sarajuuri, Mika, c/o Enfusell Ltd, Petikontie 16-18, 01720 VANTAA

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Ohutparisto, jonka käyttöikä on pidempi

Tunnibatteri med längre livstid

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FR 2880198 A1, JP 51015117 A, JP 2006344518 A, KR 20030043177 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön mukainen ohutparisto käsittää anodimateriaalin ja katodimateriaalin levitettyinä pastoina yhdelle tai usemmalle niiden väliselle erotinpaperikerrokselle. Paristo käsittää myös vesielektrolyyttiliuosta, sideaineita ja lisäaineita. Katodimateriaali käsittää lisäksi johtavaa materiaalia, joka ainakin osittain koostuu hiilinanoputkista. Johtava materiaali voi lisäksi käsittää yhden tai useamman hiiliallotroopin, kuten hiilijauhetta, esimerkiksi grafiittijauhetta.

Tunnibatteriet enligt uppfinningen innefattar ett anodmaterial och ett katodmaterial utbredda i pastaform över ett eller flera separatorpapperskikt emellan dem. Batteriet innefattar även en vattenlösning av elektrolyt, bindemedel och tillsatssämnen. Katodmaterialet innefattar dessutom ledande material, som åtminstone delvis består av nanorör av kol. Det ledande materialet kan dessutom innefatta en eller flera allotroper av kol, såsom kolpulver, till exempel grafitpulver.

OHUTPARISTO, JONKA KÄYTTÖIKÄ ON PIDEMPI

TEKNIIKAN ALA

5

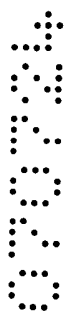
Keksintö käsittää ohutpariston, joka käsittää anodimateriaalin ja katodimateriaalin levitettyinä pastana yhdelle tai usemmalle eristinpaperikerrokselle näiden väliin, sekä elektrolyytin. Katodimateriaali käsittää lisäksi johtavaa materiaalia.

10

TEKNIIKAN TASO

15

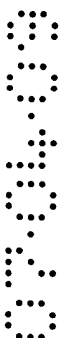
Patterin (tai pariston) peruskomponentit ovat elektrodit liittimiseen ulkoisen virtapiirin kytkemiseksi, erotin elektrodien erillään pitämiseksi ja oikosulkujen estämiseksi, elektrolyytti, joka johtaa elektrodeissa tapahtuvan kemiallisen reaktion tuloksena syntyviä varattuja ioneita, ja kotelo joka sulkee sisäänsä aktiiviset kemikaalit ja pitää elektrodit paikallaan.



20

Pattereissa käytettäviin kemiallisiin reaktioihin liittyy hapetus- ja pelkistysreaktioita (redoxreaktioita). Pattereita on kahta laajaa luokkaa; nestemäiset patterit (ns. märät patterit), joissa elektrolyytti on nestemäinen tai märkä ja kiinteät patterit (ns. kuivat patterit), joissa elektrolyytti on kiinteässä muodossa. Kaikki patterit käyttävät samankaltaisia menettelyitä sähköön tuottamiseksi, vaikkakin erot materiaaleissa ja rakenteessa ovat tuottaneet erityyppisiä pattereita. Jopa perinteisiä pattereita, jotka käyttävät Zn/MnO₂ elektrodeina, on usein kutsuttu kuiviksi pattereiksi vaikka ne eivät olekaan niin kuivia sillä ne vaativat toimiakseen elektrolyytin vesiliuoksen.

25



30

Patterit luokitellaan usein sen mukaan, minkä tyyppistä elektrolyyttiä niiden rakenteessa on käytetty. Kolmea yleistä luokkaa käytetään: hapan, lievästi hapan ja alkalinen. Erilaisia esimerkkejä elektrolyyteistä ovat hapot, kuten rikkihappo, suolat, kuten ammoniumkloridi ja sinkkikloridi, ja alkalit, kuten natriumhydroksidi ja kaliumhydroksidi. Elektrolyyttiliuos voi sisältää esimerkiksi ZnCl₂ pääainesosana sekä lisäaineita ja muita ainesosia, kuten esimerkiksi sideaineita sinkki/mangaanidioksidipatterissa. Lisäaineet

elektrolyyttiliuoksessa sisältävät sideaineita elektrodimateriaalihiukkasten sitomiseksi elektrodipastaan. Sideaine on esimerkiksi polyvinyylialkoholi (PVA).

5 Happamien, lievästi happamien ja alkalisten elektrolyyttien lisäksi, elektrolyytti voi olla orgaaninen liuos. Li-tyyppiset patterit eivät esimerkiksi toimi tarkoituksenmukaisesti happamassa tai alkaalisessa ympäristössä. Ne toimivat ensisijaisesti kiinteässä tai orgaanisissa ioneja sisältävissä nestemäisissä ympäristöissä.

10 Ohuita kalvopattereita, millä tässä tekstissä tarkoitetaan "kerrosrakennepattereita" missä tahansa muodossa tai koossa, ja joustavia pattereita voidaan valmistaa painamalla patterit paperille, muoville, tai muulle ohuelle foliolle.

15 Ohuiden kalvopattereiden energiavarastointi- ja virrankantokapasiteetti on pattereiden suhteellisen ohuuden takia pieni. Nämä ominaisuudet ovat kuitenkin riippuvaisia pattereiden pinta-alasta ja patterit voidaan valmistaa riittäviksi halutuille sovelluksille. Niillä on ainutlaatuisia ominaisuuksia, jotka erottavat ne tavanomaisista pattereista, ja kapasiteettia on silti tarpeeksi usealle sovellukselle. Ohuille kalvopattereille on esimerkiksi paljon käyttöä virranlähteinä monelle kuluttajatuotteelle ja mikrokokoiselle sovellukselle. Ohuet kalvopatterit ovat joustavia ja siten myös sopivia virranlähteitä älykortteille ja Radiotaajuustunnistus-merkeille (Radio Frequency Identifikation (RFID) tags).

20 Patterin anodimateriaali voi olla esimerkiksi Cu, Pb, Ni, Fe, Cr, Zn, Al, Mg tai Li. or Li, kun taas katodi voi olla esim. Ferraatti, Rautaoksidi, Kupari(I)oksidi, Kupari(II)oksidi, Kobolttioksidi, mangaanidioksidi, lyijyoksidi, hopeaoksidi, Nikkelioxihiydroksidi, Nikkelidioksidi, Hopeaperoksidi, Permanganaatti tai Bromaatti. Esim. kuiva hiili/sinkki kennopatterissa käytetään sinkkianodia, mangaanidioksidikatodia ja ammoniumkloridi elektrolyyttiä ja/tai sinkkikloridia veteen liuenneena.

30 Elektrodit muodostuvat anodista ja katodista. Anodimateriaali voi ohuessa kalvopatterissa koostua esimerkiksi pastasta, joka sisältää aktiivista anodimateriaalia sekä elektrolyyttiliuoksesta lisäaineineen ja katodimateriaali voi koostua pastasta, joka sisältää

aktiivista katodimateriaalia sekä elektrolyyttiliuosta lisäaineineen. Anodi- ja katodipastaa voidaan esimerkiksi maalata tai painaa pastan levittämiseksi halutulle alustalle.

5 Anodi- ja katodipastaan lisätään virtaa johtavaa materiaalia. Virtaa johtava materiaali voi olla hiilipulveria, kuten esimerkiksi grafiittipulveria, nokea, tai näiden yhdistelmiä määrässä 1 – 5 % anodipastassa ja määrässä 5 – 20 % katodipastassa (sillä MnO_2 ei ole riittävän johtavaa).

10 Elektrodit liitetään kollektorimateriaaliin ja koko tuote suljetaan kuoreen. Kuori voi olla esimerkiksi polypropeenaa, polyeteeniä, polyesteriä tai muuta tunnettua kuorimateriaalia. Kollektorimateriaali muodostetaan siten, että siinä on päätteet kerrosten ulkopuolella, jotka voidaan kytkeä ulkopuoliseen piiriin. Kollektorimateriaali voi olla virtaa johtavaa hiilimustetta, hiilikalvoa, tai muuta materiaalia, joka on kemiallisesti inerttiä mutta silti tarkoitusta varten tarpeeksi virtaa johtavaa.

15

Hakijan aikaisempi patenttihakemus FI 20070584 mainitaan tekniikan tasona.

20

Korkean kapasiteetin omaavat kennot vaativat suuria määriä elektrolyyttiä, jota on asetettava elektrodien väliin. Mitä enemmän kennossa on elektrolyyttiä ja elektrodimateriaalia, sitä suurempi on kennon kapasiteetti. Siten pienessä kennossa on vähemmän kapasiteettia kuin suuremmassa samaa kemialla soveltavassa kennossa vaikka ne synnyttävät saman avoimen piirin jännitteen.

25

Mutta jos kenno on liian kostea, esimerkiksi liiallisen elektrolyyttiliuosmäärän takia, sillä tulee olemaan korkea itsepurkautumisnopeus, mikä ennen pitkää vähentää kennon kestoikää. Kuoren vesihöyryläpäisyn tulisi siksi olla alhainen elektrolyytin vuotamisen estämiseksi. Elektrolyyttivuoto lyhentää merkittävästi patterin kestoikää. Monissa pattereissa on oltava tietty määrä kosteutta patterin pidemmän säilyvyyden kannalta.

30

Kerrosrakenteisella ”ohut”-patterilla tulisi siten olla kuori, jolla on alhainen vesihöyryn läpäisevyys ja korkea läpäisevyys patterin sisällä muodustuville kaasuille patterin kestoian lyhentymisen välttämiseksi. Perinteisissä pattereissa on tästä syystä käytetty kuorimateriaalina ilmanvaihtokanavalla varustettua metallifoliota.

- 5 Metallifoliota ei kuitenkaan voi käyttää joustavissa (pehmeissä) pattereissa sillä metalli ei ole joustavaa materiaalia. Siksi erilaisia polymeerikuoria on käytetty joustavissa ohutpattereissa. Elektrolyytin haihtumisen estämiseksi on yritetty löytää paras mahdollinen polymeerimateriaali kuorta varten mutta löydetty ratkaisut eivät ole olleet tyydyttäviä.

- 10 Hiilinanoputket (Carbon nanotubes, CNTs) ovat erinomaisia ominaisuuksia omaavia grafiittihiilestä valmistettuja molekyylikokoisten putkien allotrooppeja. Yhden seinän hiilinanoputki on yhden atomin paksuisesta grafiitista koostuva grafeenilevy (jota kutsutaan grafeeniksi), joka on kääritty saumattomaan sylinteriin, jonka halkaisija on nanometriluokkaa. Tämä johtaa nanorakenteeseen, jonka pituus-halkaisijasuhde on yli 10 000. Tällaisilla sylinterimäisillä hiilmolekyyliellä on uusia ominaisuuksia, joita voidaan
15 soveltaa mm. optiikassa ja muilla materiaalitieteen aloilla. Ne ovat erittäin vahvoja, omaavat ainutlaatuisia sähköisiä ominaisuuksia ja johtavat lämpöä tehokkaasti. Ne kuuluvat jäykimpiin ja vahvimpiin tunnettuihin kuituihin ja niillä on huomattavia elektronisia ominaisuuksia ja monta muuta ainutlaatuista ominaisuutta. Näistä syistä niihin on kohdistunut akateemista ja teollista kiinnostusta ja niistä ilmestyy vuosittain tuhansittain
20 julkaisuja. Kaupalliset sovellukset ovat kuitenkin kehittyneet hitaasti pääasiallisesti johtuen parhaimpien nanoputkien korkeista valmistuskustannuksista.

Nanoputkia on kahta tyyppiä: yksiseinäiset nanoputket (singel-walled nanotubes, SWNTs) ja moniseinäiset nanoputket (multi-walled nanotubes, MWNTs). Moniseinäiset nanoputket koostuvat monesta grafiittikerroksesta jotka on kääritty toistensa päälle putkimuotoon.

25 Hiilinanoputkien pienet, hiiliatomien yhdestä kerroksesta koostuvat putkirakenteet voivat, uuden tutkimuksen valossa, lisätä patterien suorituskykyä. Uusimmassa *Physical Review Letters* painoksessa julkaistut havainnot viittaavat siihen, että nämä pienet putket voisivat varastoida kaksi kertaa enemmän energiaa kuin grafiitti, jota tällä hetkellä käytetään

elektrodina monessa ladattavassa litiumpatterissa. Patterien elektrodeissa tapahtuvat pelkistys- ja hapettumisreaktiot tuottavat elektronivirran, joka tuottaa ja varastoi energiaa.

Kokeet niiden energianpitokyvystä, jotka suoritettiin sähkökemian ja ydinmagneettisen resonanssispektroskopian avulla, osoittivat niiden sähköisen varastoimiskyvyn noin
5 kaksinkertaiseksi grafiittiin verrattuna. Tiedemiehet huomauttavat, että putkien avoimet päädyt avittavat litiumatomien diffuusiota putkien sisään.

Hiiliputkia on pidetty hyvänä vaihtoehtona litiumtyyppisille pattereille esimerkiksi seuraavissa julkaisuissa.

KR-patenttihakemus 20040026207 esittää sellaisen patterisovelluksen litium-rikki-
10 patterille. Litium-rikki-patterin aktiivinen katodimateriaali koostuu monimutkaisesta agglomeraatista, jossa on johtavaa rikki-materiaalia ja joka käsittää rikkihiukkasia sillä pinnalla, johon johtava materiaalihiukkanen on liitetty. Johtava materiaali valitaan joukosta joka koostuu noesta, grafiitista, hiilikuidusta, hiilinanoputkesta, aktiivihielestä, hielestä, joka on tuotettu lämmittämällä koksia tai pikeä, metallijauheesta, metalliseoksesta, tai näiden
15 yhdistelmistä.

Toinen sellainen patterisovellus esitetään KR-patenttihakemuksessa 20040092140.

Hakemuksessa esitetään hiilinanoputkella varustettu mikropatteri, jonka tarkoituksena on
hajoamisilmiön estäminen sekä patterin käyttöiän ja stabiliteetin merkittävä lisääminen.
Mikropatteri käsittää katodin, anodin ja elektrolyytin, jossa anodi käsittää hiilinanoputkea,
20 joka on muodostettu anodivirran kollektorin päälle käyttämällä kerrostusta, kuten kemiallista höyrykerrostusta (chemical vapor deposition, CVD). Erityisesti anodivirran kollektori muodostetaan asettamalla metallia alustalle, levittämällä katalyyttistä metallia, kuten nikkeliä, hiilinanoputkien kasvattamiseksi, ja sitten valinnanvaraisesti suorittamalla plasmakäsittely tai katalyytin puhdistus. Elektrolyytissä käytetään kiinteätä polymeeriä.
25 Katodi koostuu litiumoksidimetallista.

Lisäksi voidaan viitata japanilaiseen julkaisuun JP7014582. Julkaisu koskee vedetöntä elektrolyyttistä patteria, jonka sisäistä vastusta on vähennetty. Sen patterielektrodi sisältää positiivisena aktiivielektrodimateriaalina mangaanidioksiidia tai litiumsiirtymämetallioksidia,

ja positiivisena elektrodin sähkönjohtavuutta tuovana aineena on lisätty hiilipitoista materiaalia, joka sisältää hiilinanoputkea, johon sisältyy metalli-ioneja.

- 5 Tämän keksinnön tarkoituksena on parannettu ohut ja joustava märkäpatteri, jonka käyttöikä on pidempi ja joka ratkaisee edellä olevan tekniikan tason elektrolyytin haihtumiseen liittyvän ongelman.

KEKSINNÖN KUVAUS

- 10 Keksinnön mukainen ohutparisto käsittää anodimateriaalin ja katodimateriaalin levitettyinä pastana yhdelle tai usemmalle niiden väliselle erotinpaperikerrokselle. Paristo käsittää myös vesielektrolyyttiliuoksen, sideaineita ja lisäaineita. Katodipasta käsittää lisäksi johtavaa materiaalia, joka ainakin osittain koostuu hiilinanoputkista.
- 15 Johtava materiaali voi lisäksi käsittää yhden tai useamman hiiliallotroopin, kuten hiilijauhetta, esimerkiksi grafiittijauhetta.

Keksinnön edullisilla suoritusmuodoilla on alivaatimusten mukaiset tunnusmerkit.

- 20 Keksinnössä huomattiin yllättävän vaikutuksen esiintyvän kun hiilinanoputkia käytetään vesielektrolyyttiliuosta käyttävissä märkäpattereissa. Kuten tekniikan tasoa kuvaavassa osassa todettiin, elektrolyytin vuoto lyhentää voimakkaasti patterin kestoikää varsinkin tavanomaisissa happamissa ja alkalisissa märkäpattereissa. Koska hiilinanoputkimateriaalit tällä hetkellä ovat erittäin kalliita, niiden käyttö ainoastaan johtavuuden takia ei olisi perusteltua, sillä muut materiaalit, kuten tavallinen grafiittijauhe, ovat yhtä käyttökelpoisia. Tämän patterien kestoikää parantavan vaikutuksen odotetaan perustelevan hiilinanoputkien käyttöä vesielektrolyyttiliuosta käyttävissä happamissa ja alkalisissa ohutpattereissa.

Kun hiilinanoputkia käytetään happamissa tai alkalisissa märkäpattereissa keksinnön mukaisesti, patterin kestoikä pitenee huomattavasti. Hiilinanoputkien muiden tunnistettujen ominaisuuksien, kuten niiden alhaisen tiheyden ($1,3 - 1,4 \text{ g/cm}^3$; tavallisen grafiitin tiheys on yli $2,0 \text{ g/cm}^3$) ja niiden metallisen sekä moniseinäisten nanoputkien (Multi Wall Nano

5 Tubes, MWNT) korkean johtavuuden lisäksi, ne voivat säilyttää enemmän elektrolyyttiliuosta. Putket voivat säilyttää enemmän liuosta koska ne imevät kosteutta ja elektrolyyttiä vapautuu vain tarvittaessa.

Ohut ja joustava patteri toimii asianmukaisesti ilman että patterin paino tai kennon sisäinen vastus nousee matalan tiheyden sekä korkean johtavuuden ansiosta. Hiilinanoputkien

10 putkimaisen rakenteen ansiosta ne voivat varastoida enemmän elektrolyyttiliuosta, mikä vuorostaan mahdollistaa pidemmän kestoiän verrattuna pattereihin, joissa käytetään ainoastaan hiilijauhetta johtavina hiukkasina katodipastassa. Hiilen kokonaismäärä (hiilijauhe + hiilinanoputket) pysyy samana kuin muissa ratkaisussa sillä tässä ratkaisussa osa hiilijauheesta korvataan nanoputkillä.

15 On hyvin tärkeää, että katodipastassa on johtavaa materiaalia mutta myös anodimateriaali käsittää jonkun verran johtavaa materiaalia. Analogisesti voidaan todeta, että on tärkeämpää korvata osa katodipastassa olevasta hiiligrifiittijauheesta hiilinanoputkillä, mutta myös anodipastassa oleva johtava materiaali voidaan haluttaessa korvata hiilinanoputkillä.

20 Kokeet ovat osoittaneet, että hiilinanoputket toimivat erittäin hyvin ohuissa pattereissa, joissa aktiivinen katodimateriaali ensisijaisesti on mangaanidioksidi (MnO_2), aktiivinen anodimateriaali on sinkki (Zn), ja elektrolyytti on sinkkikloridi (ZnCl_2). Elektrolyyttiliuos sisältää polyvinyylialkoholia (Poly Vinyl Alcohol, PVA) ja muita lisäaineita sidesaineina tunnetulla tavalla.

25 Testattujen hiilinanoputkien sisäinen halkaisija oli $5 - 15 \text{ nm}$ ja pituus $10 - 20 \text{ }\mu\text{m}$. Tosin, alan asiantuntijalle on selvää, että keksintö ei rajoitu vain näihin testattuihin mittoihin. Hiilinanoputkien osuus johtavasta materiaalista voi sopivasti olla esimerkiksi $5 - 100 \%$, ensisijaisesti kuitenkin $20 - 40 \%$. Testatut hiilinanoputket ovat moniseinätyyppejä.

30

Keksintöä esitetään seuraavassa joidenkin testien avulla, joita kuvataan seuraavissa esimerkeissä.

ESIMERKKEJÄ

5

Keksinnön vaikutusta testattiin pattereilla, joilla oli seuraava koostumus

Testissä käytettyjen pattereiden rakenne:

Elektrolyytti: ZnCl_2

10 Aktiivinen katodimateriaali: MnO_2

Aktiivinen anodimateriaali: Zn

Erotin: paperi

Tiivistemateriaali: polymeerifilmi

Kolkketori: johtava muste

15 Sidosaine: PVA ja lisäaineet

Johtava materiaali: grafiittijauhe ja eri määriä hiilinanoputkia

ESIMERKIT 1 – 4

Koepatterit valmistettiin päällystämällä erotinpapereita anodi- ja katodipastalla.

20 Anodipastaa, joka sisälsi aktiivista anodimateriaalia ja vesipitoista elektrolyyttiliuosta, joka sisälsi ZnCl_2 elektrolyyttiä, PVA-sideainetta ja muita lisäaineita päällystettiin erotinpaperille. Toiselle erotinpaperille päällystettiin katodipastaa, joka sisälsi samankaltaista elektrolyyttiliuosta. Anodi- ja katodipastoilla päällystetyt kerrokset laminoitiin tämän jälkeen yhteen ulkopuolella olevien katodi- ja anodikerrosten ja niiden välissä olevan elektrolyytin kanssa. Sen jälkeen anodikollektorimateriaalia lisättiin tuotteen anodipuolelle ja katodikollektorimateriaalia lisättiin tuotteen katodipuolelle. Lopuksi tiivistemateriaalia lisättiin molemmille puolille suojuksen aikaansaamiseksi tuotteen ympärille. Tiivistemateriaalina käytettiin polymeerifilmiä.

30 Neljä eri koetta suoritettiin pattereilla, jolloin osa hiilijauhemateriaalista oli korvattu hiilinanoputkimateriaalilla. Ensimmäinen koe oli tekniikan tason koe, jossa katodipastassa

olevana johtavana materiaalina oli ainoastaan hiilijauhetta. Kolmessa muussa kokeessa 20%, 40% ja vastaavasti 60% katodipastassa olevasta hiilijauheesta korvattiin hiilinanoputkimateriaalilla.

- 5 Käytetty hiilinanoputkimateriaali oli tuotenimen M1208 mukaista moniseinätyypistä hiilinanoputkea olevaa kaupallista Timesnano materiaalia, jonka puhtaus oli >95%, sisähalkaisija = 5 – 15 nm, putken pituus 10 – 20 µm ja spesifinen pinta-ala (Specific Surface Area SSA) > 40 m²/g.
- 10 Käytetty hiilijauhe oli grafiitti yhtiöstä Riedel-de-Haën, tuotenumero 15553, hiukkaskoko (96% hiukkasista) < 0,01mm.

Koetulokset on esitetty seuraavassa kaaviossa.

15

Koe no	Hiilijauhetta (g)	Hiilinanoputkia (g)	Prosenttia hiilinanoputkia	Elektrolyyttiliuosta (g)	Suorituskyky (mAh) (3 kuukautta)	Suorituskyky (mAh) (paljon pidempi aika)
1	1.5	0	0	8.4	62	9
2	1.2	0.3	20%	9.5	69	21
3	0.9	0.6	40%	11.8	73	31
4	0.6	0.9	60%	15.1	75	31

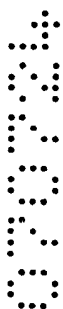
Tuloksista voidaan selvästi nähdä, että hiilinanoputkilla varustettu patteri säilyttää suorituskykynsä pidemmän ajan. Patterin kestoikä pitenee kun hiilinanoputkien osuutta lisätään. Tulokset myös näyttävät, että patteri, jossa on enemmän hiilinanoputkia, pystyy varastoimaan enemmän elektrolyyttiliuosta, mikä on selvä indikaatio siitä, että hiilinanoputket imevät elektrolyyttiliuosta mutta samalla pitävät patterin suhteellisen "kuivana". Patterin suhteellinen "kuivuus" pitää purkautumisnopeuden alhaisena.

20

Taulukon mukaan on optimaalisinta korvata 40 % hiilijauheesta hiilinanoputkilla; erot eivät ole niin merkittäviä suuremmalla osuudella hiilinanoputkia.

25

Kennojen, joissa 40% hiilijauheesta on korvattu hiilinanoputkillla, suorituskyky on 3 kuukauden varastoimisen jälkeen 20% parempi kuin niiden kennojen, joissa ei ole hiilinanoputkia. Tuloksista ilmenee myös selvästi että ero kasvaa ajan mittaan.

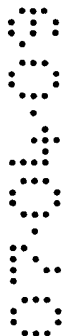


PATENTTIVAATIMUKSET

1. Ohutparisto, joka käsittää anodimateriaalin ja katodimateriaalin levitettyinä pastoina yhdelle tai useammalle niiden väliselle erotinpaperikerrokselle, sekä vesielektrolyyttiliuoksen, sidesaineita ja lisäaineita, katodimateriaalin lisäksi käsittäessä johtavaa materiaalia, t u n n e t t u siitä, että johtava materiaali käsittää hiilinanoputkia.
2. Patenttivaatimus 1 mukainen ohutparisto, t u n n e t t u siitä, että se on hapan tai alkalinen ohutparisto.
3. Patenttivaatimus 1 tai 2 mukainen ohutparisto, t u n n e t t u siitä, että johtava materiaali lisäksi käsittää yhden tai useamman hiiliallotroopin.
4. Patenttivaatimus 3 mukainen ohutparisto, t u n n e t t u siitä, että johtava materiaali lisäksi käsittää hiiligrifiittijauhetta.
5. Jonkun patenttivaatimuksen 1 – 4 mukainen ohutparisto, t u n n e t t u siitä, että myös anodimateriaali käsittää johtavaa materiaalia.
6. Jonkun patenttivaatimuksen 1 – 5 mukainen ohutparisto, t u n n e t t u siitä, että aktiivinen katodimateriaali on MnO_2 , aktiivinen anodimateriaali on Zn, ja elektrolyytti on ZnCl_2 .
7. Jonkun patenttivaatimuksen 1 – 6 mukainen ohutparisto, t u n n e t t u siitä, että elektrolyyttiliuos sisältää polyvinyylialkoholia (Poly Vinyl Alcohol, PVA) ja muita lisäaineita sideaineena.
8. Jonkun patenttivaatimuksen 1 – 7 mukainen ohutparisto, t u n n e t t u siitä, että hiilinanoputkien sisäinen halkaisija on 1 – 50 nm, edullisesti 5 – 20 nm ja putkipituus on 5 – 50 μm , edullisesti 10 – 25 μm .

9. Jonkun patenttivaatimuksen 1 – 8 mukainen ohutparisto, t u n n e t t u siitä, että hiilinanoputkien osuus johtavasta materiaalista on 5 – 100 %, edullisesti 20 – 40 %.

10. Jonkun patenttivaatimuksen 1 – 9 mukainen ohutparisto, t u n n e t t u siitä, että
5 hiilinanoputket ovat moniseinämätyyppejä.



PATENTKRAV

1. Tunnbatteri, som innefattar ett anodmaterial och ett katodmaterial utbredda i pastaform
 5 över ett eller flera separatorpapperskikt emellan dem, samt en vattenlösning av elektrolyt, bindemedel och tillsatsämnen, varvid katodmaterialet dessutom innefattar ledande material, k ä n n e t e c k n a t därav, att det ledande materialet innefattar nanorör av kol.
- 10 2. Tunnbatteri enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det är ett surt eller alkaliskt tunnbatteri.
3. Tunnbatteri enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att det ledande materialet dessutom innefattar en eller flera allotroper av kol.
- 15 4. Tunnbatteri enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att det ledande materialet dessutom innefattar kolgrafitpulver.
5. Tunnbatteri enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att även anodmaterialet innefattar ledande material.
- 20 6. Tunnbatteri enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att det aktiva katodmaterialet är MnO_2 , det aktiva anodmaterialet är Zn och elektrolyten är ZnCl_2 .
- 25 7. Tunnbatteri enligt något av patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att elektrolytlösningen innehåller polyvinylalkohol (Poly Vinyl Alcohol, PVA) och andra tillsatsämne som bindemedel.
- 30 8. Tunnbatteri enligt något av patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att den inre diametern på kolnanorören är 1 – 50 nm, fördelaktigt 5 – 20 nm och rörlängden är 5 – 50 μm , fördelaktigt 10 – 25 μm .

9. Tunnbatteri enligt något av patentkraven 1 - 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att andelen ledande material i kolnanorören är 5 – 100 %, fördelaktigt 20 – 40 %.

5 10. Tunnbatteri enligt något av patentkraven 1 - 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att konanorören är av en typ med flera väggar.

