



Sverige

(12) Patentskrift

(10) SE 537 095 C2

(21) Patentansökningsnummer:	1200531-0	(51) Int.Cl.:	
(45) Patent meddelat:	2015-01-07	H01M 4/133	(2010.01)
(41) Ansökan allmänt tillgänglig:	2014-03-04	H01M 4/587	(2010.01)
(22) Ingivningsdag:	2012-09-03	H01M 10/0525	(2010.01)
(24) Löpdag:	2012-09-03		
(30) Prioritetsuppgifter:	---		

- (73) Patenthavare: Swerea SICOMP AB, Box 271, 941 26 Piteå SE
- (72) Uppfinnare: Leif Asp, Mölndal SE
Alexander Bismarck, London SW7 2AZ GB
Göran Lindbergh, Stockholm SE
Simon Leijonmarck, Stockholm SE
Tony Carlson, Mölndal SE
Maria Kjell, Stockholm SE
- (74) Ombud: Bergensträhle & Lindvall AB, Box 17704, 118 93, Stockholm SE
- (54) Benämning: En batterihalvcell, ett batteri och deras tillverkning
- (56) Anförda publikationer: ---
- (57) Sammandrag:

Det tillhandahålls en batterihalvcell innefattande åtminstone en kolfiber som negativ elektrod, nämnda kolfiber innefattar ett flertal skikt med kolatomer som har grafitstruktur, nämnda flertal skikt har en förmåga att interkalera metalljoner, nämnda kolfiber har en styrka på åtminstone 1 GPa och en styvhet på åtminstone 100 GPa i den longitudinella riktningen av kolfibern, nämnda kolfiber är åtminstone delvis belagda med åtminstone ett elektriskt isolerande polymerskikt som fungerar som en elektrolyt, varvid nämnda isolerande polymerskikt är permeabelt för metalljoner, varvid nämnda isolerande polymerskikt har en styvhet på åtminstone 0,5 MPa, varvid nämnda isolerande polymerskikt har en jonisk ledningsförmåga på minst 10^{-10} S/m och en elektrisk resistivitet på minst 10^{10} Ω m, nämnda isolerande skiktet har en tjocklek i intervallet från 10 till 200 nm. Fördelar är att det är möjligt att använda tunna skikt av elektrolyt utan att skapa stora förluster och strukturella batterier kan göras av kolfiber.

Sammandrag

Det tillhandahålls en batterihalvcell innefattande åtminstone en kolfiber som negativ elektrod, nämnda kolfiber innefattar ett flertal skikt med kolatomer som har grafitstruktur, nämnda flertal skikt har en förmåga att interkalera metalljoner, nämnda kolfiber har en styrka på åtminstone 1 GPa och en styvhet på åtminstone 100 GPa i den longitudinella riktningen av kolfibern, nämnda kolfiber är åtminstone delvis belagda med åtminstone ett elektriskt isolerande polymerskikt som fungerar som en elektrolyt, varvid nämnda isolerande polymerskikt är permeabelt för metalljoner, varvid nämnda isolerande polymerskikt har en styvhet på åtminstone 0,5 MPa, varvid nämnda isolerande polymerskikt har en jonisk ledningsförmåga på minst 10^{-10} S/m och en elektrisk resistivitet på minst 10^{10} Ω m, nämnda isolerande skiktet har en tjocklek i intervallet från 10 till 200 nm. Fördelar är att det är möjligt att använda tunna skikt av elektrolyt utan att skapa stora förluster och strukturella batterier kan göras av kolfiber.

(Fig. 2)

En batterihalvcell, ett batteri och deras tillverkning

Tekniskt område

[0001] Föreliggande uppfinning hänför sig allmänt till strukturella batterihalvceller och strukturella batterier baserade på polymer-elektrolytbelagda kommersiella kolfibrer som fungerar som negativa elektroder. Utformningen av batteriet möjliggör en skalbar och tredimensionell design.

[0002] Konstruktionen som används för mikro-batteriet är fullt skalbar och kan appliceras på större celler. Denna konstruktion medger också en mer eller mindre fri formgivning av batteriet.

Bakgrund

[0003] Den traditionella utformningen av batterier eller mikro-batterier är baserad på en laminerad struktur som består av tunnfilmselektroder och en fast elektrolyt. Även om denna typ av struktur är relativt lätt att tillverka med användning av olika filmbildande tekniker, lider den av låg ytenergitäthet på grund av begränsad möjlighet att utnyttja det fulla djupet av elektroderna om filmerna görs för tjocka. En ytterligare begränsning utgörs av den fasta elektrolyten, som tillsammans med diffusionshastigheten i elektroderna bestämmer kapaciteten på batteriet.

[0004] För att övervinna dessa begränsningar har många alternativa konstruktioner föreslagits, alla med syfte att öka ytenergin och effekttätheten genom att bilda tredimensionella mikrostrukturer. I litteraturen visas korrugerade eller tandade strukturerade elektroder samt pelare bildade genom mikromönstring. Dessa konstruktioner ökar den exponerade ytan kraftigt och gör betydligt högre ytenergitätheter möjliga. Detta uppnås dock ofta på bekostnad av ganska komplicerade tillverkningsmetoder och många av tillverkningsmetoderna har begränsningar i valet av användbara material. Cylindriska konstruktioner baserade på koncentriskt ordnade lager av aktivt material respektive elektrolyt har också föreslagits. Kärnan i fibern kan sedan antingen fungera som en ren strömsamlare eller uppvisar lagringsmöjligheter.

[0005] Det tidigare kända dokumentet US 2010/0330419 A1 beskriver en elektrodfiber för användning i en batterielektrod innefattande en kärna innefattande ett första elektrokemiskt aktivt material, ett skal innefattande ett separatomaterial och/eller ett elektrolytmaterial bildat runt kärnan och ett andra skal bildat runt skalet som är elektrokemiskt motsatt det första aktiva materialet. Kärnan och skalen bildar fibern med elektrospinning under användning av ett munstycke med tre koncentriska rör. En nackdel med denna batterielektrod är dess oförmåga att klara mekanisk belastning. En ytterligare nackdel är den låga isolationskapacitet som tillhandahålls av det andra skalet, vilket kan resultera i kortslutning av batteriet.

[0006] Tidigare kända dokumentet US2010/0259866 A1 beskriver en superkondensator baserad på radiell fiberbeläggningsgeometri. Kolfiberelektroderna är omgivna av en mantel av elektrolyt och en ledande yttre mantel. Ett strukturellt harts håller fibrerna på plats. I ett begränsande fall, ersätter den yttre ledande manteln helt det strukturella hartset.

[0007] Ett tidigare känt dokument publicerat i Progress in Polymer Science 35 (2010) 113-140, av S. Gabriel et al beskriver kemisk adsorption av syntetiska polymerer på olika ledande ytor som kan omfatta kol, genom katodisk elektroympling av akrylmonomerer.

[0008] Generella nackdelar enligt teknikens ståndpunkt inkluderar att strukturella batterier med goda egenskaper är svåra eller omöjliga att framställa. Ytterligare

nackdelar inkluderar att tunna elektrolyter i batterier är svåra att framställa, särskilt i industriell skala.

Sammanfattning

[0009] Det är ett ändamål med föreliggande uppfinning är att mildra åtminstone några av nackdelarna i den kända tekniken och tillhandahålla en batterihalvcell och ett batteri, som är skalbart och kan ta upp mekanisk last.

[00010] I en första aspekt tillhandahålls en batterihalvcell innefattande åtminstone en kolfiber som negativ elektrod, nämnda kolfiber innefattar ett flertal skikt med kolatomer som har grafitstruktur, nämnda flertal skikt har en förmåga att interkalera metalljoner, nämnda kolfiber har en styvhet på åtminstone 100 GPa och en styrka på åtminstone 1 GPa i längriktningen för nämnda kolfiber, nämnda kolfiber är åtminstone delvis belagda med åtminstone ett elektriskt isolerande polymerskikt som agerar som jonledande elektrolyt, varvid nämnda isolerande polymerskikt är en jonisk ledare för metalljoner, varvid nämnda isolerande polymerskikt har en styvhet på åtminstone 0,5 MPa nämnda isolerande polymerskikt har en jonkonduktivitet på minst 10^{-10} S/m och en elektrisk resistivitet på minst 10^{10} Ω m. Detta kommer att ge en batterihalvcell.

[0011] I en alternativ utföringsform är den elektriska resistiviteten för det isolerande polymerlagret åtminstone 10^{12} Ω m.

[0012] I en utföringsform innefattar batterihalvcellen dessutom ett material som en positiv elektrod applicerad utanför och i kontakt med nämnda elektriskt isolerande och joniskt ledande polymerskikt, nämnda positiva elektrodmaterial innefattar ett interkalerande material, nämnda positiva elektrodmaterial är i kontakt med en ledare anordnad att samla en elektrisk ström från den positiva elektroden. Detta kommer att ge ett batteri.

[0013] Det material som är en positiv elektrod bidrar till de önskvärda mekaniska egenskaperna hos batteriet. Genom att lägga till ett lämpligt material eller blandning av material är det möjligt att erhålla ett batteri med vissa mekaniska egenskaper. I en utföringsform är fibrerna vävda i batteriet som omges av ett positivt elektrodmaterial. Detta kan uppnås genom fördelning av katodmaterialet i nanostorlek och kimrök i litiuminnehållande ledande polymerharts, som därefter införs i fibermaterialet genom infusion eller för-impregnering innan härdning. Ett annat alternativ är att införa nanostora partiklar med hjälp av ett bindemedel före införandet av den multifunktionella polymerhartsen.

[0014] En fördel är att kolfibrer utnyttjas. Kolfibrer är väl studerade och deras tillverkning är välkänd och väl förstådd. Kolfibrer finns kommersiellt tillgängliga i olika kvaliteter.

[0015] En ytterligare fördel är möjligheten att använda samma konstruktion oberoende av den önskade kapaciteten hos batteriet. Om en högre ytenergitäthet krävs kan batteriet enkelt göras tjockare medan andra egenskaper är oförändrade.

[0016] En ytterligare fördel är att batteriet är skalbart. Lagringskapaciteten ökas genom att lägga till ytterligare en kolfiber. Väsentligen finns det ingen övre gräns för hur många av kolfibrer som kan vara anordnade vid sidan av varandra.

[0017] En ytterligare fördel är att polymerskiktet, belagt på kolfiber, med en styvhet på minst 0,5 MPa kan ta upp mekanisk belastning till skillnad från flytande elektrolyter och därmed göra dem mer robusta än andra jämförbara elektrolyter. Värdet för polymerens styvhet är densamma som modulen (E') och bestäms av DMTA enligt följande förfarande. Dynamisk mekanisk analys (DMA) utförs i dragläge. Prover skärs ut från de ursprungliga provbitarna från härdningen så de får

en storlek på 7x5x1 mm. Proverna sätts i klämmor på provhållaren, och temperaturen minskas sedan till och hålls vid starttemperaturen (-50 ° C) under 10 min innan mätningarna påbörjas. Temperaturen ökas sedan med 3°C / min upp till ett övre värde på 200°C medan data registreras. Svängningsfrekvensen hålls vid 1 Hz vid konstant amplitud på 10,0 µm. DMA mätningar ger värden för lagringsmodulen (E').

[0018] Ytterligare en fördel att använda kolfibrer är deras inneboende styrka som gör dem lämpliga för användning i strukturella batterier som kan ta upp mekanisk last. Sådana strukturella batterier kan exempelvis användas i olika typer av fordon, såsom elektriska fordon, utgörande exempelvis åtminstone en del av chassit, varvid traditionella, tunga, otympliga och strukturellt parasitiska batterier, i.e. batterier som inte bidrar till den lastbärande förmågan, ersätts, vilket ger en väsentlig potential för viktbesparing.

[0019] Batteriekonstruktionen som presenteras häri har flera andra fördelar. Det korta avståndet och stora tvärsnittet mellan de negativa och positiva elektrodmaterialen gör det möjligt att använda elektrolyter med dålig ledningsförmåga utan att skapa stora resistiva förluster. Medan en traditionell laminär struktur resulterar i elektrodavstånd på minst flera tiotals mikrometer, och ett motsvarande stort resistivt spenningsfall, har den häri presenterade konstruktionen inga sådana begränsningar.

[0020] I en andra utföringsform har det isolerande polymerskiktet anbringats med en elektro-driven polymerisationsreaktion. Att använda den elektro-drivna polymerisation ger ett batteri vari polymerskiktet kan vara isolerande trots dess tunnhet. En fördel med en utföringsform innefattande elektrokemisk beläggning såsom elektro-driven polymerisationsreaktion vid applicering av elektriskt isolerande polymerskikt som fungerar som en elektrolyt, är att polymerisationen initieras på alla icke-belagda kolväteytor. Således undviks obelagda fläckar så att en beläggning helt eller väsentligen fri från defekter uppnås. När polymerisationen har fortskridit så att polymerskiktet är elektriskt isolerande avstannar polymerisationsreaktionen automatiskt.

[0021] Genom den elektro-drivna polymerisationen är det möjligt att uppnå en helt belagd yta helt fri eller väsentligen fri från delar utan beläggning. Som ett resultat, kan ett batteri eller cell tillhandahållas varvid kortslutning i cellen kan undvikas trots användningen av ett mycket tunt skikt av polymer. Möjligheten att använda ett tunt polymerskikt reducerar samtidigt den sträcka över vilken metalljonerna skall transporteras och därigenom bibehålla en tillräcklig jonkonduktivitet/rörlighet.

[0022] Vidare är processen i sig själv inhiberande vilket ger ett robust och tillförlitligt batteri vilket eliminerar behovet av dyr provning under tillverkningen. Samtidigt möjliggör de relativt små dimensionerna hos battericellen skalbarheten vari ett stort antal kolfibrer är anordnade parallellt.

[0023] Utformningen av batteriet tillåter också en mer eller mindre fri formgivning av batteriet, så länge som det elektriskt isolerande polymerskiktet som fungerar som en elektrolyt kan appliceras.

[0024] Om en högre ytenergitäthet krävs batteriet kan enkelt göras tjockare medan andra egenskaper är oförändrade, och således fortfarande att använda sig av alla aktiva material och det fulla djupet av elektroderna. Batterier med högre cellspänningar i princip kan konstrueras genom anslutning av flera celler i serie.

[0025] Ännu en fördel är att vikten och volymen av parasitiska cellkomponenter såsom separator och strömkollektorer kan hållas vid ett minimum, och väsentligt högre specifika och gravimetriska energitätheter är uppnåeliga, överlägsna även

konventionella cellutförningar baserade på samma aktiva material. Den lätta tillverkningen som inte inkluderar några kostsamma eller tidskrävande tillverkningssteg ger fördelar jämfört med de flesta andra mikrobatterikonstruktioner. Enligt en utföringsform, har nämnda kolfiber en längd på minst 1 mm. I en alternativ utföringsform, har nämnda kolfiber en längd på åtminstone 1 cm.

[0026] En ytterligare fördel är möjligheten att använda samma konstruktion oberoende av den önskade kapaciteten hos batteriet. Om en högre ytenergitäthet krävs kan batteriet och kolfibrerna, helt enkelt göras längre medan andra egenskaper förblir oförändrade. Kolfibrer men en längd på åtminstone 1 cm möjliggör framställning av större strukturella batterier. I teorin kan kolfibrer göras oändligt långa. I ytterligare en utföringsform är kolfibrerna 10 cm långa. Vidare inbegrips batterier innefattande kolfibrer av olika längder.

[0027] Enligt en utföringsform har nämnda kolfiber en styvhet i intervallet 100-1000 GPa och en styrka i intervallet 1-10 GPa i den längsgående riktningen för nämnda kolfiber. Förmågan att använda kolfibrer med styvhet och styrka i detta intervall kan möjliggöra utförande av batterierna som strukturella batterier, varvid batteriet utgör en del av en bärande konstruktion, exempelvis i mobiltelefoner, fordon eller flygplan.

[0028] Enligt en annan möjlig utföringsform har nämnda elektriskt isolerande och jonledande polymerskikt en tjocklek i intervallet från 10 till 200 nm.

[0029] Enligt en annan möjlig utförande är nämnda metalljoner Li^+ -joner.

[0030] I enlighet med en möjlig utföringsform innefattar nämnda positiva elektrodmaterial LiFePO_4 som interkalerande material.

[0031] I enlighet med en möjlig utföringsform innefattar nämnda positiva elektrodmaterial vidare kimirör eller kolnanotuber.

[0032] I en utföringsform innefattar nämnda positiva elektrodmaterial vidare partiklar med nanostorlek, dvs partiklar med en diameter i intervallet från 10^{-9} till 10^{-5} m.

Exempel på nanostora partiklar innefattar, men är inte begränsade till partiklar av kimirör, och LiFePO_4 .

[0033] I en andra aspekt tillhandahålls en metod för att tillverka en batterihalvcell innefattande stegen att:

a) tillhandahålla en kolfiber som en negativ elektrod nämnda kolfiber innefattande ett flertal skikt med kolatomer som har grafitstruktur, varvid nämnda skikt har en förmåga att interkalera med metalljoner, nämnda kolfiber har en styrka på åtminstone 1 GPa och en styvhet på åtminstone 100 GPa i den longitudinella riktningen av nämnda fiber,

b) belägga nämnda kolfiber åtminstone delvis med åtminstone ett elektriskt isolerande polymerskikt som fungerar som en joniskt ledande elektrolyt, varvid nämnda isolerande polymerskikt är permeabelt för metalljoner, nämnda isolerande polymerskikt har en styvhet på åtminstone 0,5 MPa, varvid nämnda isolerande polymerskikt med en jonkonduktivitet på minst 10^{-10} S/m och en elektrisk resistivitet på minst 10^{10} Ωm . I en alternativ utföringsform är den elektriska resistiviteten är minst 10^{12} Ωm . I en utföringsform innefattar förfarandet för tillverkning av batteriet vidare steget att c) dessutom applicera ett material som en positiv elektrod applicerad utanför och i kontakt med nämnda elektriskt isolerande polymerskikt, nämnda positiva elektrodmaterial innefattande ett interkalerande material, nämnda positiva elektrodmaterial är i kontakt med en ledare anordnad att samla en elektrisk ström från den positiva elektroden. Detta kommer att ge ett batteri.

[0034] I beskrivningen och i kraven mäts styvheten och styrkan för fibern i den longitudinella riktningen som beskrivet i boken "Microstructural design of fiber composites" av Tsu-Wei Chou, publicerad den 24 april 1992, ISBN 13:978-

0521354820.

[0035] I en utföringsform av tillverkningsförfarandet appliceras nämnda isolerande polymerlager med en elektrodriven polymerisationsreaktion.

[0036] En fackman inser att strömmen som skall användas under den elektrodrivna polymerisationen måste anpassas till betingelserna såsom monomererna som används för polymerisationen, lösningsmedlet och andra betingelser.

[0037] I en utföringsform innefattar förfarandet för att framställa batteriet vidare steg c) att ytterligare applicera ett material som en positiv elektrod utanför och i kontakt med nämnda elektriskt isolerande polymerlager, nämnda positiva elektrodmaterial innefattar ett interkalerande material, nämnda positiva elektrodmaterial är i kontakt med en ledare anpassad att samla elektrisk ström från den positiva elektroden. Detta ger ett batteri.

[0038] I en utföringsform införlivas metalljonerna i det isolerande polymerskiktet redan under polymerisationen. Detta har fördelen att det isolerande polymerskiktet kan vara en fullt funktionell elektrolyt utan svällning eller med minimal svällning i kontakt med en extern flytande elektrolyt eller ett applicerat positivt elektrodmaterial. I en utföringsform av förfarandet är metalljonerna joner av litium.

[0039] Utan att vara bunden vid någon specifik vetenskaplig teori noterar uppfinnarna en brant nedgång och en senare ökning av potentialen i figur 4. Detta tillskrivs en självläkande egenskap hos det isolerande polymerskiktet. Uppfinnarna spekulerar att minskningen kan bero på en liten kortslutning i det isolerande polymerskiktet, men att denna kortslutning i skiktet har reparerat sig, eftersom cellen fortfarande fungerar bra vilket anges av ökningen i kurvan i figur 4. Sålunda har det isolerande polymerskikt en självläkande egenskap.

[0040] Ytterligare utföringsformer definieras i de bifogade patentkraven. De utföringsformer som definieras för batterihalvcellen eller batteriet gäller även för förfarandet för tillverkning av halvcellen respektive batteriet.

Kortfattad beskrivning av ritningarna

[0041] Uppfinningen kommer nu att beskrivas, med hjälp av exempel, med hänvisning till de bifogade ritningarna, på vilka:

[0042] Fig. 1 visar ett elektronmikrofotografi av IMS65 CF, med en diameter av 5µm, såsom beskrivs i den experimentella delen.

[0043] Fig. 2 visar ett elektronmikrofotografi av belagda fibrer som beskrivs i den experimentella delen.

[0044] Fig. 3 visar 10 laddning och urladdning cykler för ett batteri som beskrivs i exemplet.

[0045] Fig. 4 visar det första laddning och en urladdning av cellen som beskrivs i exemplet.

[0046] Innan uppfinningen visas och beskrivs i detalj, är det underförstått att denna uppfinning inte är begränsad till speciella föreningar, konfigurationer, metodsteg, substrat, och material som beskrivs häri eftersom sådana föreningar, konfigurationer, metodsteg, substrat, och material kan variera något. Det är också underförstått att den terminologi som används häri används i syfte att beskriva särskilda utföringsformer och är inte avsedd att vara begränsande eftersom omfattningen av föreliggande uppfinning begränsas endast av de bifogade kraven och ekvivalenter därav.

[0047] Det måste noteras att, såsom de används i denna beskrivning och de bifogade kraven, inkluderar de singulara formerna "en", "ett" och "den/det" plural om inte sammanhanget klart anger något annat.

[0048] Om inget annat definierats, är alla termer och vetenskaplig terminologi som används här avsedda att ha de betydelser som vanligen avses av fackmannen inom det område till vilket denna uppfinning hör.

[0049] Andra särdrag och användningar enligt uppfinningen och deras tillhörande fördelar kommer att framgå för en fackman inom området vid läsning av beskrivningen och exemplen.

[0050] Det skall förstås att denna uppfinning inte är begränsad till de speciella utföringsformer som visas här. Följande exempel tillhandahålls för illustrativa ändamål och är inte avsedda att begränsa uppfinningens omfång eftersom omfattningen av föreliggande uppfinning begränsas endast av de bifogade kraven och ekvivalenter därav.

Exempel

Material och metoder

Beläggning

[0051] Beläggningslösningen bestod av en blandning av monomeren SR550 (metoxipolyetylenglykol (350) monometakrylat) som tillhandahålls av Sartomer, lösningsmedlet dimetylformamid (DMF), som tillhandahålls av Sigma-Aldrich, och saltet litium-trifluormetansulfonat (Li-triflat), som tillhandahålls av Sigma-Aldrich. Lösningen framställdes genom att blanda 1 M Li-triflat i SR550 med DMF i förhållandet 1:1 räknat på vikt. De kolfibrer (CF) som användes var Toho Tenax IMS65 24k vänligen tillhandahållna av Toho-Tenax Europe GmbH. Dessa fiber delades manuellt för att omfatta ca 100 fibrer och fästes vid en 3 * 1 cm PTFE rigg inklusive kopparströmsamlare. En elektrokemisk cell med tre elektroder sattes samman genom att sänka riggen, med CF-såsom arbetselektrod (WE), i beläggningslösningen tillsammans med en 24k CF bunt som motelektrod (CE) och en bit av litiummetall som kvasi-referenselektrod (RE). De två CF samlingarna var riktade parallellt. Den katodiska elektro-beläggning utfördes på -0,25 V vs RE under 150 s i en handskbox med argon. Därefter var den belagda CF fortfarande fixerad i riggen och tvättades i DMF och torkades i handskboxen vid rumstemperatur. Polymerbeläggning inspekterades med SEM och den genomsnittliga tjockleken bestämdes med TGA att vara 60 nm.

Batteri

[0052] Litiumjonbatteriet sammanställdes med hjälp av den belagda bunt av kolfibrer fastsatt i riggen som negativ elektrod. Riggen var kopplad till en aluminiumfolie draperad kring ett PTFE-ark genom användning av epoxilim och folien agerade som strömkollektor för den positiva elektroden. En uppslamning bestående av LiFePO₄ och Super-P kol, i nanostorlek, 200-400 nm respektive 20 till 30 nm, och bindemedlet PVdF, 22 vikt-%, 67 vikt-% respektive 11 vikt-%, suspenderades i DMF och applicerades på belagda kolfibrer och aluminiumfolie, så att efter torkning, kommer den porösa positiva elektroden sedan i direkt kontakt med de belagda fibrerna samt aluminiumfolie. I denna utformning fungerar den polymera beläggningen på fibrerna som en kombinerad separator och fast elektrolyt och förhindrar kortslutning av cellen. En flytande elektrolyt, 1M LiPF₆ i EG: Dec 1:1 räknat på vikt, tillsattes sedan så att hela batteriet var indränkt i elektrolyt. Motsvarande mängd tillsatt LiFePO₄ var 10% lägre än CF att undvika överladdning av CF.

[0053] Den positiva elektroden bildades genom tillsats av en uppslamning av aktivt material, kolpartiklar och ett lösningsmedel. Denna uppslamning fick torka i direkt

kontakt med den elektro-belagda CF och den positiva strömkollektorn under bildning av en kaka av torrt elektrodmaterial. En flytande elektrolyt, 1M LiPF₆ i EG: Dec 1:1 räknat på vikt, tillsattes sedan så att hela elektroden var indränkt i elektrolyt.

[0054] Det monterade batteriet cyklades vid rumstemperatur inuti handskboxen 5 gånger vid en hastighet av 1 C (motsvarande full laddning av den positiva elektroden i en timme) och 5 gånger på C/10, med cut-off potentialer vid 3,8 V under laddning och 2,5 V under urladdning.

Resultat

[0055] IMS65 CF, med en diameter av 5 µm, har en bar och räfflad yta såsom kan ses i SEM-mikrografen, figur 1. Elektro-beläggningen av dessa CF ytor gav en polymetakrylatbeläggning av 60 nm jämnt fördelat runt varje fiber. Beläggningen uppvisade inga uppenbara hål som observerades av SEM, figur 2.

Litiumsaltkoncentrationen i polymerbeläggningen var 1,5% (kol till litium-förhållandet var 48). Litiumsaltet införlivades med beläggningen redan under polymerisationen, vilket betyder att polymeren inte bara fungerar som separator men även har förmågan att vara en fullt fungerande elektrolyt även utan svällning i kontakt med en extern flytande elektrolyt.

[0056] Litiumjonbatteriet, baserat på en bunt av negativa kolfiberelektroder kopplade parallellt och en kontinuerlig fas av den positiva elektroden utvärderades elektrokemiskt. En öppen kretsspänning av ca 2 V mättes före den första laddningscykeln. Även om både LiFePO₄ och Super-P kolpartiklar var av nanostorlek lyckades det tunna lagret av polymer framgångsrikt att separera dem från CF negativa elektroden och därmed undvika att kortsluta cellen.

[0057] Den första laddningen och en urladdning av cellen visas i figur 4. En liten kortslutning efter 0,5 timmar under den första laddningscykeln ses som en drastisk minskning av cellspänningen. Cellen verkar dock vara självläkande. Följande 1 C cykler visade stor samstämmighet efter den första laddningen, med 25% av den teoretiska kapaciteten hos den tillämpade positiva elektroden material. Emellertid var strömutbytet i bästa fall 65%, vilket indikerar en sidoreaktion som minskning av återstående SR550 monomer.

[0058] Cellen cyklades därefter med en omfattning om C/10, och som väntat ökade kapaciteten. Problemet med låg ström-verkningsgrad kvarstod dock. Efter en initial ökning av kapaciteten i de första cyklerna, började kapacitet att minska för efterföljande cykler, vilket troligen beror på förlust av flytande elektrolyt genom avdunstning och otillräcklig tätning av cellen. Ytterligare cykling avslutades därför. Batteriet var cyklades totalt 10 gånger utan några ytterligare tecken på kortslutning. Detta visas i figur 3.

Patentkrav

1. Batterihalvcell innefattande åtminstone en kolfiber som negativ elektrod, nämnda kolfiber innefattar ett flertal skikt med kolatomer som har grafitstruktur, nämnda flertal skikt har en förmåga att interkalera metalljoner, nämnda kolfiber har en styrka på åtminstone 1 GPa och en styvhet på åtminstone 100 GPa i den longitudinella riktningen av nämnda kolfiber, nämnda kolfiber är åtminstone delvis belagda med åtminstone ett elektriskt isolerande polymerskikt som agerar som joniskt ledande elektrolyt, varvid nämnda isolerande polymerskikt är permeabelt för metalljoner, varvid nämnda isolerande polymerskikt har en styvhet vid minst 0,5 MPa, nämnda isolerande polymerskikt med en elektrisk jonkonduktivitet på minst 10^{-10} S/m och en elektrisk resistivitet på minst 10^{10} Ω m.
2. Batterihalvcell enligt krav 1, vidare innefattande ett material som en positiv elektrod applicerad utanför och i kontakt med nämnda elektriskt isolerande polymerskikt, för att erhålla ett batteri, nämnda positiva elektrodmaterial innefattande ett interkalerande material, varvid nämnda positiva elektrodmaterial är i kontakt med en ledare anordnad att samla en elektrisk ström från den positiva elektroden.
3. Batterihalvcell enligt något av kraven 1-2, vari nämnda elektriskt isolerande polymerlager har applicerats med en elektriskt driven polymerisationsreaktion.
4. Batterihalvcell enligt något av kraven 1-3, vari nämnda kolfiber har en längd på minst 1 cm.
5. Batterihalvcell enligt något av kraven 1-4, vari nämnda kolfiber har en styvhet i intervallet 100-1000 GPa och styrka i intervallet 1-10 GPa i den längsgående riktningen för nämnda kolfiber.
6. Batterihalvcellen enligt något av kraven 1-5, varvid nämnda isolerande polymerskikt har en tjocklek i intervallet från 10 till 200 nm.
7. Batterihalvcell enligt krav 2, varvid nämnda metalljoner är Li^+ -joner.
8. Batterihalvcell enligt patentkrav 2 eller 7, där nämnda positiva elektrodmaterial innefattar LiFePO_4 som interkalerande material.
9. Batterihalvcell enligt krav 2 eller 7-8, varvid nämnda positiva elektrodmaterial vidare innefattar kimrök eller kolnanotuber.
10. Batterihalvcell enligt krav 2 eller 7-9, varvid nämnda positiva elektrodmaterial vidare innefattar partiklar med en diameter i området 10^{-9} till 10^{-5} m.

11. Förfarande för att tillverka en batterihalvcell innefattande stegen att:

a) tillhandahålla en kolfiber som en negativ elektrod, nämnda kolfiber innefattande ett flertal skikt med kolatomer som har grafitstruktur, nämnda skikt har en förmåga att interkalera med metalljoner, nämnda kolfiber har en styrka på åtminstone 1 GPa och en styvhet på åtminstone 100 GPa i den longitudinella riktningen av nämnda kolfiber.

b) belägga nämnda kolfiber åtminstone delvis med åtminstone ett elektriskt isolerande polymerskikt som fungerar som en elektrolyt, varvid nämnda isolerande polymerskikt är permeabelt för metalljoner, varvid nämnda isolerande polymerskikt har en styvhet på åtminstone 0,5 MPa, varvid nämnda isolerande polymerskikt har en jonisk ledningsförmåga på minst 10^{-10} S/m och en elektrisk resistivitet på minst 10^{10} Ω m.

12. Förfarande enligt krav 11, vari nämnda isolerande lager appliceras med en elektrodriven polymerisationsreaktion.

13. Förfarande enligt något av kraven 11-12 vari nämnda förfarande vidare innefattar steget att c) vidare applicera ett material som en positiv elektrod applicerad utanför och i kontakt med det isolerande polymerskiktet, nämnda positiva elektrodmaterial innefattande metalljoner och motjoner, nämnda positiva elektrodmaterial är i kontakt med en ledare anordnad att samla en elektrisk ström från den positiva elektroden.

14. Förfarande enligt något av kraven 11 till 13, vari metalljonerna införlivas i det isolerande polymerskiktet redan under polymerisationen.

15. Förfarande enligt något av kraven 11 till 14, vari metalljonerna är joner av litium.

Drawings





