



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21)(22) Заявка: **2009135035/07, 19.02.2008**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**19.02.2008**

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

**19.02.2007 US 60/890,581****19.02.2008 US 12/033,820**(43) Дата публикации заявки: **27.03.2011** Бюл. № 9(45) Опубликовано: **10.09.2013** Бюл. № 25(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: **US 2006/0291139 A1, 28.12.2006. RU**  
**2036523 C1, 27.05.1995. RU 2041518 C1,**  
**09.08.1995. RU 2095873 C1, 10.11.1997. US**  
**2006/0292384 A1, 29.12.2006. US 6201686 B1,**  
**13.03.2001.**(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: **21.09.2009**(86) Заявка РСТ:  
**US 2008/054328 (19.02.2008)**(87) Публикация заявки РСТ:  
**WO 2008/103681 (28.08.2008)**

Адрес для переписки:

**127006, Москва, ул. Долгоруковская 7,  
Садовая Плаза, 12 этаж, Бейкер и Макензи  
Си-Ай-Эс, Лимитед, пат.пов. Ю.А.Пыльневу**

(72) Автор(ы):

**Казарян Самвел Авакович (RU),  
Харисов Гамир Галиевич (RU),  
Казаров Владимир Александрович (RU),  
Разумов Сергей Николаевич (RU),  
Литвиненко Сергей Витальевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**ЮНИВЕРСАЛ СУПЕРКАПАЦИТОРЗ  
ЭлЭлСи (US)****(54) ТОКОСЪЕМНИК ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННОГО  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КОНДЕНСАТОРА И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ**

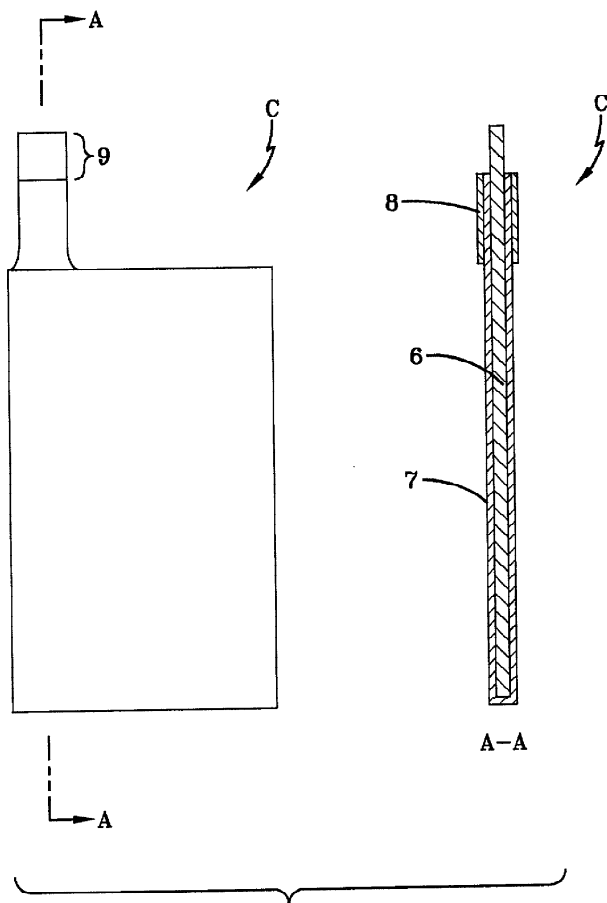
(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии изготовления токосъемников для электрохимических конденсаторов для использования в электрохимическом конденсаторе с двойным электрическим слоем, имеющем сернокислотный электролит. Токосъемник использует проводящую углеродную основу (например, графитовую фольгу) с проводимостью р-типа. Защитная

пленка покрывает, по меньшей мере, часть основы из графитовой фольги. Защитная пленка состоит из проводящего композиционного материала, выполненного из проводящего углерода и проводящего органического полимера с проводимостью р-типа. Защитную пленку выращивают на основе токосъемника так, что она предпочтительно заполняет поры основы токосъемника. Часть наконечника основы токосъемника может

быть защищена изолирующим полимерным материалом. Техническим результатом является обеспечение низкого и стабильного

контактного сопротивления с активной массой его электрода. 3 н. и 21 з.п. ф-лы, 18 ил.



Фиг. 2

RU 2492540 C2

RU 2492540 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*H01G 9/02* (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009135035/07, 19.02.2008**

(24) Effective date for property rights:  
**19.02.2008**

Priority:

(30) Convention priority:  
**19.02.2007 US 60/890,581**  
**19.02.2008 US 12/033,820**

(43) Application published: **27.03.2011 Bull. 9**

(45) Date of publication: **10.09.2013 Bull. 25**

(85) Commencement of national phase: **21.09.2009**

(86) PCT application:  
**US 2008/054328 (19.02.2008)**

(87) PCT publication:  
**WO 2008/103681 (28.08.2008)**

Mail address:

**127006, Moskva, ul. Dolgorukovskaja 7, Sadovaja  
Plaza , 12 ehtazh, Bejker i Makenzi Si-Aj-Ehs,  
Limited, pat.pov. Ju.A.Pyl'nevu**

(72) Inventor(s):

**Kazarjan Samvel Avakovich (RU),  
Kharisov Gamir Galievich (RU),  
Kazarov Vladimir Aleksandrovich (RU),  
Razumov Sergej Nikolaevich (RU),  
Litvinenko Sergej Vital'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**JuNIVERSAL SUPERKAPASITORZ EhIEhI Si  
(US)**

## (54) NEGATIVE ELECTRODE CURRENT COLLECTOR FOR HETEROGENEOUS ELECTROCHEMICAL CAPACITOR AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

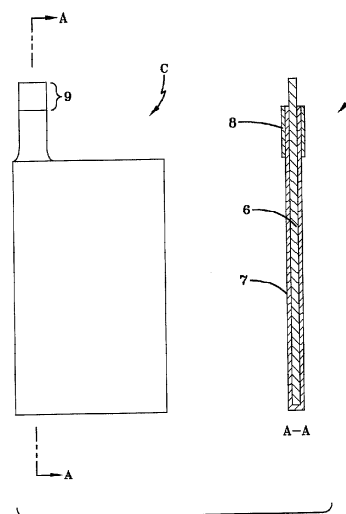
(57) Abstract:

FIELD: electricity.

SUBSTANCE: current collector uses a conducting carbon base (e.g., graphite foil) with p-type conductivity. A protective film covers at least a portion of the graphite foil base. The protective film consists of a conducting composite material made with a conducting carbon and a conducting organic polymer with p-type conductivity. The protective film is grown on the current collector base such that it preferably fills pores of the current collector base. A lug portion of the current collector base may be protected with an insulating polymer material.

EFFECT: providing low and stable contact resistance with active mass of the electrode thereof.

24 cl, 18 dwg



Фиг. 2

Данная заявка испрашивает преимущества предварительной заявки США № 60/890581, поданной 19 февраля 2007 г.

#### Предпосылки изобретения

5 [0001] Настоящее изобретение направлено на технологию и изготовление токоємников для электрохимических конденсаторов и, более конкретно, конденсаторов с двойным электрическим слоем (ДЭС). Токоємник по настоящему изобретению может применяться для изготовления электрохимических конденсаторов, имеющих высокие удельные энергии и устойчивые энергетические характеристики.

10 [0002] Токоємники электрохимических конденсаторов (далее токоємники) обычно изготавливают из металлов и металлических сплавов, которые устойчивы в специальных водных и неводных электролитах. Такие металлы могут включать в себя, например, Al, Ti, Ni, Ag, Nb, Ta, W, Pb и Cu. Несмотря на такой широкий набор металлов, которые могут использоваться в токоємниках, многие из упомянутых  
15 материалов не могут обеспечить широкий диапазон рабочих напряжений конденсатора. Это типично, в частности, для конденсаторов с водным электролитом. В результате, конденсаторы, использующие токоємники из упомянутых материалов, могут демонстрировать ухудшение энергетических и емкостных параметров, могут  
20 иметь большую стоимость аккумулированной энергии и, следовательно, могут быть ограничены в своем применении.

[0003] Высокая стоимость большинства из вышеуказанных металлов является другим отрицательным аспектом применения упомянутых металлов и их сплавов в  
25 изготовлении токоємников. Кроме того, чтобы снизить саморазряд, стабилизировать энергетические параметры и увеличить циклический ресурс соответствующего конденсатора, в токоємниках применяют высокочистые варианты упомянутых металлов. Это препятствует разработке технологии, относящейся к изготовлению электрохимических конденсаторов, и делает такие  
30 конденсаторы трудными для массового производства.

[0004] В настоящее время в качестве активной массы поляризуемых отрицательных электродов электрохимических конденсаторов чаще всего служат различные активированные углеродные материалы - независимо от того, используются ли они с  
35 водным или неводным электролитом. При выборе/изготовлении токоємников для использования с электродами электрохимических конденсаторов, имеющими активную массу из активированного углерода, обычно принимают во внимание следующие основные факторы: электрофизические, электрические и электрохимические параметры токоємников и активного материала; рабочий  
40 диапазон электродных потенциалов; свойства используемого электролита; рабочая температура; стабильность параметров во время работы; циклический ресурс; и стоимость.

[0005] Различные металлы и металлические сплавы, поверхности которых защищены от любых отрицательных воздействий электролита, часто применяют в  
45 качестве токоємников для электродов с активной массой из активированного углерода. Нанесение различных устойчивых к электролиту проводящих покрытий на поверхности токоємника является общепринятым способом его защиты.

[0006] Электрохимические конденсаторы могут также включать в себя один или  
50 более неполяризуемых положительных электродов, таких как электроды из диоксида свинца. Материалы, обычно применяемые для изготовления токоємника для таких электродов из диоксида свинца, особенно когда упомянутый электрод используют с водным сернокислотным электролитом, могут включать в себя, например: (а) свинец и

его сплавы; (b) различные сплавы свинца с защитным покрытием; и (c) сталь с защитным покрытием, выполненным из графитовой фольги, пропитанной кислотостойким лаком. Эти токосъемники также могут применяться при изготовлении симметричных электрохимических конденсаторов с поляризуемыми углеродными электродами и водным серноокислотным электролитом.

[0007] На рабочих поверхностях токосъемников на основе свинца и сплавов на основе свинца после длительного периода работы в водном серноокислотном электролите будет формироваться тонкий слой материала с высоким удельным сопротивлением и нестабильными электрическими параметрами. Применение токосъемников с таким слоем может вызывать ухудшение энергетических и мощностных параметров, стабильности работы, надежности и циклического ресурса конденсатора.

[0008] Таким образом, чтобы гарантировать, что электрохимический конденсатор будет иметь длительный срок службы и высокостабильные мощностные параметры, существуют строгие требования в отношении защитных покрытий для защиты токосъемников от повреждения при контакте с определенными электролитами. С одной стороны, можно понять, что было бы трудно разработать универсальное защитное покрытие с параметрами, подходящими для каждого конденсатора. С другой стороны, для каждого конкретного конденсатора (из большого числа типов этих устройств) обычно необходимо разработать специальное защитное покрытие, которое совместимо со всеми конкретными свойствами данного конденсатора. Это дает существенное увеличение стоимости соответствующего токосъемника и конденсатора в целом. Кроме того, многие известные защитные покрытия просто не могут придавать длительного срока службы и стабильности энергетических и мощностных параметров большинству конденсаторов и, в частности, конденсаторам с водными электролитами.

[0009] Также известны токосъемники на основе стали с защитными покрытиями из графитовой фольги. Хотя эти токосъемники также имеют определенные недостатки, устранение упомянутых недостатков позволило бы значительно улучшить энергетические и мощностные параметры конденсатора и, что более важно, улучшить его циклический ресурс.

[0010] Один такой известный токосъемник состоит из стального листа и защитного покрытия из графитовой фольги толщиной приблизительно 0,3 мм, которая пропитана кислотостойким полимером. Защитное покрытие приклеено в нескольких точках к стальной основе токосъемника. После сборки конденсатора с данным токосъемником конденсатор герметизируют, чтобы гарантировать, что электролит не имеет контакта со стальной основой токосъемника.

[0011] Графитовая фольга, которая образует защитное покрытие этого известного токосъемника, имеет пористую структуру. Чтобы предотвратить проникновение электролита к поверхности стальной основы токосъемника, поры фольги заполняют полимерным лаком, который устойчив в выбранном электролите. Поскольку защитное покрытие приклеивают к стальной основе токосъемника только в нескольких точках, даже одна единственная сквозная пора или микротрещина в защитном покрытии будет достаточна для того, чтобы позволить электролиту постепенно проникнуть ко всей поверхности стального материала токосъемника. Контакт электролита со стальной основой токосъемника приведет, несомненно, к его растворению и разрушению. Во время этого растворения и разрушения перенос в электролит ионов железа и других компонентов, из которых образована стальная

основа, будет вызывать резкое увеличение тока саморазряда конденсатора, в котором установлен этот токоъемник, а также снижение энергетических параметров конденсатора и его ускоренный выход из строя.

5 [0012] Другие очевидные недостатки этого известного токоъемника включают в себя то, что графитовая фольга защитного покрытия имеет небольшую электрическую емкость и, когда электролит поступает в ее поры, фольга начинает частично действовать в качестве активного материала в процессе заряда-разряда конденсатора. На протяжении длительного периода эксплуатации этот процесс  
10 вызывает разбухание, ухудшение механических параметров и частичное или полное разрушение структуры графитовой фольги. Результатом является увеличение электрического сопротивления токоъемника и конденсатора в целом.

15 [0013] Следует также отметить, что при пропитке графитовой фольги защитного покрытия этого известного токоъемника непроводящим полимером данный полимер контактирует с углеродными частицами фольги и увеличивает ее электрическое сопротивление. Это также увеличивает электрическое сопротивление токоъемника и соответствующего конденсатора в целом.

20 [0014] Особенность конструкции самого токоъемника является еще одним недостатком этого известного токоъемника. То есть, данный известный токоъемник сконструирован для применения в конденсаторе, имеющем одну пластину положительного электрода и две пластины отрицательных электродов. Следовательно, этот известный токоъемник нельзя исправить для применения в конденсаторе с разным числом пластин положительных и/или отрицательных  
25 электродов, соединенных параллельно. Поэтому этот токоъемник нельзя использовать для создания конденсаторов с высокой электрической емкостью и приемлемыми энергетическими и мощностными параметрами. Использование параллельного и последовательного соединения элементов с тем, чтобы получить  
30 конденсаторный модуль с высокой аккумулированной энергией, приведет к значительному снижению удельных энергетических и мощностных параметров конденсатора, который имеет только одну пластину положительного электрода. Следовательно, можно понять, что такой электрохимический конденсатор, использующий данный известный токоъемник, будет иметь низкую удельную  
35 энергию, низкую надежность, нестабильные энергетические параметры, высокую стоимость аккумулирования энергии и короткий срок службы. Низкие удельные параметры такого конденсатора будут существенно ограничивать сферу его применения.

40 [0015] Известно, что контактное сопротивление между активным материалом электрода и его токоъемником играет важную роль в обеспечении того, что электрохимический конденсатор демонстрирует стабильные энергетические и мощностные параметры. Электрическое сопротивление между материалами электрода и его токоъемника прямо зависит от электрофизических параметров использованных  
45 материалов и электролита. В ходе зарядки и разряда конденсатора электроны переносятся из активной массы электрода в токоъемник и/или из токоъемника в активную массу электрода. Следовательно, чтобы получить высокие и стабильные мощностные параметры конденсатора, необходимо гарантировать минимальную  
50 высоту энергетического барьера переноса электрического заряда и гарантировать, что он не изменяется во время работы конденсатора.

[0016] Активные материалы (т.е. порошки активированного углерода), которые обычно применяются для изготовления поляризуемых электродов электрохимических

конденсаторов, представляют собой, главным образом, вырожденные полупроводники р-типа, уровень Ферми ( $E_F$ ) которых находится в валентной зоне. Во время заряда и разряда конденсаторов с такими электродами происходят изменения в концентрации носителей зарядов в приповерхностном слое пористых стенок активной массы, а также в области контакта между активной массой электрода и токосъемником. Это вызывает изменение величины проводимости активной массы, и скорость такого изменения зависит от глубины заряда и разряда конденсатора. Проводимость электродов конденсаторов с высокой удельной электрической емкостью во время их заряда и разряда изменяется в широком диапазоне.

[0017] Как можно видеть на фиг.1, при высокой поляризации электрода конденсатора (чтобы получить высокое напряжение и энергию) происходит изменение типа проводимости, имеющейся в поверхностных слоях электрода. Это изменение происходит в области контакта между активной массой 1 электрода и токосъемником 2 со стороны активной массы и в приповерхностных слоях 3 стенок ее пор 5. Эта фигура показывает, что при значительном искажении зон в области контакта, имеющей толщину  $\delta$  (и в приповерхностных слоях стенок пор активной массы), уровень Ферми  $E_F$  находится выше дна зоны проводимости. Это означает, что материал в этой области является вырожденным материалом с проводимостью р-типа. Это вызывает появление р-п перехода в области контакта вдоль боковой стороны активной массы. Толщина и распределение объема пространственного заряда р-п перехода зависит от электрофизических параметров материала твердого электрода, электролита 4 и потенциала электрода.

Сущность изобретения

[0018] Из предшествующего обсуждения очевидно, что параметры р-п перехода существенно изменяются во время процесса заряда и разряда конденсатора. Если используется материал токосъемника, электрофизические параметры которого заметно отличаются от электрофизических параметров активной массы электрода, в области контакта между активной массой и токосъемником возникает гетеропереход. Если используется материал токосъемника, электрофизические параметры которого аналогичны электрофизическим параметрам активной массы электрода, в области контакта между активной массой и токосъемником возникает гомопереход. Хорошо известно, что гомопереход демонстрирует пониженное сопротивление по сравнению с гетеропереходом.

[0019] Поскольку запрещенная зона углеродных материалов очень узкая, толщина области контакта между активной массой электрода на углеродной основе и его токосъемником относительно мала, и перенос электрического заряда в этой области осуществляется, главным образом, за счет туннелирования. Поэтому, чтобы получить низкий и стабильный энергетический барьер во время переноса электрического заряда от активной массы на углеродной основе к токосъемнику, предпочтительно, чтобы материал токосъемника имел электрофизические свойства, аналогичные этим свойствам у активной массы на углеродной основе. Следовательно, высокопроводящие углеродные материалы с проводимостью р-типа являются наиболее подходящими для использования в токосъемниках электродов конденсаторов на углеродной основе.

[0020] Многие углеродные материалы, имеющие хорошую устойчивость в различных электролитах (включая водный сернокислотный электролит), низкое удельное электрическое сопротивление, высокое перенапряжение выделения кислорода и низкую массовую плотность, легко доступны на открытом рынке. К

этому ряду углеродных материалов принадлежит гибкая графитовая фольга, которая преимущественно производится путем прокатки порошков терморасширенного углерода. Например, удельное электрическое сопротивление графитовой фольги, известной как Grafoil<sup>TM</sup>, лежит в диапазоне от  $10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-2}$  Ом·см. Содержание примесей в этой графитовой фольге Grafoil<sup>TM</sup>, перенос которых в электролит может сопровождаться ухудшением энергетических параметров конденсатора, является довольно низким. Эта графитовая фольга имеет достаточную эластичность, позволяющую изготавливать конденсаторы разной конфигурации.

[0021] Использование гибкой графитовой фольги для защиты основы токосъемника конденсатора от механического повреждения во время продолжительной работы в разрушающем электролите является новым решением, имеющим своей целью увеличение рабочих параметров токосъемников и соответствующих электрохимических конденсаторов (с водными и неводными электролитами). Таким образом, токосъемник по настоящему изобретению способен обеспечивать низкое и стабильное контактное сопротивление с активной массой его электрода, предпочтительно выполнен на основе порошка(ов) активированного углерода, может использоваться с асимметричными и симметричными электрохимическими конденсаторами с водными и неводными электролитами и придает улучшенные рабочие и циклические параметры соответствующему конденсатору. Применение токосъемника по настоящему изобретению в производстве электрохимических конденсаторов, предназначенных для обеспечения высоких уровней аккумулированной энергии, позволяет заметно увеличить удельные энергетические и емкостные параметры таких конденсаторов и расширить сферу их применения.

[0022] Токосъемник по настоящему изобретению может быть использован в качестве токосъемника(ов) положительного или отрицательного электрода симметричного электрохимического конденсатора, и/или токосъемника(ов) поляризуемого положительного и поляризуемого отрицательного электрода(ов) асимметричного электрохимического конденсатора.

[0023] Лучшее понимание токосъемника по настоящему изобретению, который может использоваться в электрохимическом конденсаторе с двойным электрическим слоем (ДЭС), может быть достигнуто при прочтении нижеследующего общего описания такого токосъемника и с помощью более подробного описания определенных примерных вариантов реализации таких токосъемников и технологии их изготовления.

Краткое описание чертежей

[0024] В дополнение к указанным выше признакам, другие аспекты настоящего изобретения будут совершенно очевидны из нижеследующих описаний чертежей и примерных вариантов реализации, в которых сходные ссылочные обозначения на нескольких видах относятся к идентичным или эквивалентным признакам, и где:

[0025] Фиг.1 показывает изменение проводимости поверхностного слоя электрода электрохимического конденсатора со стороны его активной массы во время высокой поляризации данного электрода;

[0026] Фиг.2 изображает один примерный вариант реализации токосъемника по настоящему изобретению;

[0027] Фиг.3 описывает базовую технологию, применяемую при изготовлении примерного токосъемника из графитовой фольги с защитным слоем согласно настоящему изобретению;

[0028] Фиг.4 показывает рост защитной пленки на токосъемнике из графитовой

фольги;

[0029] Фиг.5 показывает примерный способ соединения токосъемника из графитовой фольги с выводом отрицательного электрода электрохимического конденсатора;

[0030] Фиг.6 представляет собой вид в разрезе примерного гетерогенного электрохимического суперконденсатора (ГЭС) с двойным электрическим слоем;

[0031] Фиг.7 графически показывает зависимость энергии разряда двух разных ГЭС от числа (N) циклов их заряда-разряда;

[0032] Фиг.8 графически показывает зависимость внутренних сопротивлений ГЭС, представленных на фиг.7, в начале и в конце разряда от числа (N) циклов их заряда-разряда;

[0033] Фиг.9а графически показывает зависимость импеданса  $|Z|$  первого ГЭС от напряжения во время цикла 5-часового заряда и 5-часового разряда;

[0034] Фиг.9б графически показывает зависимость импеданса  $|Z|$  второго ГЭС от напряжения во время цикла 5-часового заряда и 5-часового разряда;

[0035] Фиг.10 графически показывает зависимость напряжений двух ГЭС от времени их хранения при комнатной температуре;

[0036] Фиг.11 графически показывает зависимость энергии разряда третьего и четвертого примерных ГЭС от числа (N) циклов их заряда-разряда;

[0037] Фиг.12 графически показывает зависимость напряжения третьего ГЭС от времени разных циклов заряда-разряда;

[0038] Фиг.13 графически показывает зависимость внутренних сопротивлений третьего и четвертого ГЭС от числа (N) циклов их заряда-разряда в начале и в конце разряда;

[0039] Фиг.14 графически показывает зависимость импеданса  $|Z|$  третьего и четвертого ГЭС от напряжения во время цикла 5-часового заряда и 5-часового разряда;

[0040] Фиг.15 графически показывает зависимость напряжений третьего и четвертого ГЭС-конденсаторов от времени их хранения при комнатной температуре; и

[0041] Фиг.16 представляет собой таблицу, сравнивающую различные параметры четырех примерных ГЭС по настоящему изобретению.

Подробное описание примерного(ых) варианта(ов) реализации

[0042] Один примерный токосъемник С по настоящему изобретению показан на фиг.2. Токосъемник С содержит графитовую фольгу 6, на рабочие поверхности которой нанесена проводящая защитная пленка 7. Чтобы защитить участок 8 наконечника токосъемника С, на поверхность наконечника - за исключением области 9, где наконечник соединяется с выводом конденсатора, нанесена электроизолирующая пленка, выполненная из полимерных материалов, которые устойчивы в конкретном(ых) электролите(ах). Проводящая защитная пленка 7 имеет проводимость р-типа, низкое удельное электронное сопротивление и высокое ионное сопротивление.

[0043] Изготавливают эту примерную защитную пленку так, что данная проводящая защитная пленка представляет собой графитовую фольгу, содержащую минимальное количество пор и трещин, причем значительная доля пор графитовой фольги заполнена композиционным проводящим материалом. Защитная пленка имеет высокое ионное сопротивление, которое предотвращает перенос неравновесных ионов электролита в объем токосъемника во время зарядки и разряда конденсатора, и защищает токосъемник от разрыхления и механического разрушения.

[0044] Заполнение пор графитовой фольги проводящим полимерным материалом также существенно снижает развитую поверхность графитовой фольги. Кроме того, проникновение проводящего полимерного материала в область контакта между частицами графитовой фольги не ухудшает электрические параметры графитовой фольги - в противоположность защитному покрытию ранее упомянутого известного стального токоъемника.

[0045] Будут ли множественные микропоры и/или трещины действительно присутствовать или будут образовываться в защитной пленке на основе графитовой фольги по настоящему изобретению, электролит все еще может постепенно проникать через такие поры и/или трещины во внутрь токоъемника. Однако, так как защитная пленка имеет высокое ионное сопротивление, которое ограничивает ионный ток в токоъемнике во время зарядки и разряда конденсатора, присутствие электролита в защитной пленке не принесет изменения механических параметров токоъемника. Это указывает на то, что процесс заряда-разряда конденсатора не вызовет формирования ДЭС в токоъемнике - даже с электролитом, присутствующим в порах графитовой фольги.

[0046] По меньшей мере следующие факторы следует принимать во внимание при изготовлении композиционной защитной пленки по настоящему изобретению: (1) проводимость; (2) контактное сопротивление между активной массой электрода и его токоъемником; и (3) контактное сопротивление между частицами графитовой фольги. Поэтому для изготовления пасты защитной пленки согласно настоящему изобретению предпочтительно используют углеродные порошки, обладающие проводимостью р-типа. Это приводит к защитной пленке с проводимостью р-типа, к сцеплению между углеродными частицами графитовой фольги (которые также имеют проводимость р-типа) без какого-либо снижения их контактного сопротивления и позволяет получать токоъемники с низким сопротивлением и низким и стабильным контактным сопротивлением между токоъемником и углеродной активной массой электрода.

[0047] Как показано на фиг.2, за исключением соединяющей части 9, остаток 8 наконечника токоъемника также покрыт защитной пленкой. Защита этого участка токоъемника С очень важна для его стабильной работы, так как плотность тока во время зарядки и разряда конденсатора имеет самую высокую величину в данного участка токоъемника, что может вызывать значительное изменение механических и, следовательно, электрических параметров токоъемника. Таким образом, когда поверхность защищенного участка 8 наконечника токоъемника покрыта защитной пленкой, надежность и стабильность токоъемника улучшается.

[0048] Поскольку плотность поверхностного тока в открытой поверхности наконечника токоъемника во время зарядки и разряда конденсатора имеет определенную величину и может вызывать (несмотря на несущественную величину плотности тока) изменение параметров данного участка токоъемника во время продолжительной работы конденсатора, эту область токоъемника предпочтительно снабжают дополнительной защитой (как можно видеть на фиг.2). Защищенная область 8 наконечника токоъемника предпочтительно дополнительно защищают изолирующим полимерным материалом, который химически устойчив в данном электролите. Полимерный материал (т.е. защитная пленка без добавления проводящего материала) предпочтительно служит в качестве изолирующего материала. Исследования показывают, что это высокороботоспособное решение, поскольку применение подобного полимерного материала обеспечивает стабильные параметры и максимальную адгезию между защитными слоями 7 и 8.

[0049] Нанесение дополнительного изолирующего слоя на защищенный участок 8 наконечника токосъемника сильно снижает величины поверхностных токов в нем во время зарядки и разряда соответствующего конденсатора. Это не только улучшает стабильность параметров и надежность токосъемника, но также значительно  
5 увеличивает циклический ресурс токосъемника и соответствующих конденсаторов в целом.

[0050] Поверхность соединительного участка 9 наконечника токосъемника предпочтительно не снабжают какой-либо защитой. Однако во время нанесения  
10 защитной пленки 7 поры графитовой фольги в области соединительного участка 9 также заполняются проводящим полимерным материалом. Это приводит к стабилизации электрическим параметрам графитовой фольги соединительного участка 9. Однако поверхностное сопротивление данного участка, в  
15 противоположность рабочей поверхности токосъемника, не уменьшается. Это позволяет соединять токосъемник С с выводом конденсатора при низком контактном сопротивлении между токосъемником и выводом и гарантировать низкую величину сопротивления и высокую выходную мощность конденсатора.

[0051] Один способ изготовления примерного токосъемника по настоящему  
20 изобретению показан на блок-схеме фиг.3. Проводящую пасту готовят в качестве начального этапа приготовления проводящей композиционной защитной пленки, которая будет защищать токосъемник из графитовой фольги. Базовые свойства пасты, такие как вязкость, электрическое сопротивление и диспергируемость проводящего  
25 компонента, очень важны для способности получаемой в результате защитной пленки впоследствии обеспечивать адекватную защиту токосъемника и, следовательно, тщательно контролируются во время приготовления пасты. Состав этой конкретной пасты включает в себя: (1) порошок технического углерода; (2) полимерный  
30 материал; (3) пластификатор; (4) растворитель; (5) диспергатор; и (6) смачивающий агент. Количество каждого компонента, присутствующего в пасте, тесно связано с технологией нанесения и желаемыми электрофизическими параметрами защитной пленки. По существу, количество каждого компонента может меняться с учетом  
35 конкретных требований желаемого токосъемника. Оптимальное содержание компонентов в пасте, используемой для защиты токосъемников конденсаторов, предназначенных для конкретного применения, обычно определяется экспериментально.

[0052] Такие параметры, как размеры и тип проводимости углеродных частиц, также важны при получении качественной защитной пленки. Предпочтительно, в  
40 качестве порошка углерода для использования в пасте выбирают углеродный порошок, имеющий высокую проводимость р-типа. В данном примере используют установку Multi Lab типа Dyno Mill для измельчения углеродных частиц смеси или углеродного порошка и растворителя. Во время измельчения образцы порошка  
45 предпочтительно отбирают и изучают с тем, чтобы можно было контролировать средний размер его частиц. Как только максимальный размер частиц углеродного порошка снижается до примерно 500 нм, процесс измельчения предпочтительно останавливают. Экспериментирование показывает, что время измельчения может  
50 быть в диапазоне приблизительно 45-50 минут, хотя могут требоваться и более короткие или более длительные времена измельчения, исходя из используемого материала и/или устройства измельчения.

[0053] Уменьшение размера частиц углеродного порошка до такой степени помогает получать непрерывную эластичную защитную пленку с минимальным

числом микропор. То есть, так как проводящая паста должна эффективно заполнять поры основы токоъемника из графитовой фольги во время последующего нанесения на него, присутствие мелких углеродных частиц способствует заполнению пор пастой, содержащей адекватные количества углеродного порошка. Без достаточного количества углеродного порошка в пасте, заполняющей поры графитовой фольги, увеличение удельного сопротивления токоъемника увеличивается. Кроме того, использование больших углеродных частиц может приводить к тому, что содержание углеродного порошка в пасте увеличивают с тем, чтобы позволить получаемой защитной пленке адекватно защищать токоъемник - и поэтому параметры пасты меняются.

[0054] После адекватного измельчения углеродного порошка данный углеродный порошок, полимер, пластификатор, растворитель, диспергатор и смачивающий агент данной конкретной пасты гомогенизируют. В этом конкретном примере компоненты гомогенизировали в течение приблизительно 20-30 минут в гомогенизаторе Megatron MT-5000. Конечно, могут также применяться и другие времена гомогенизации и другое оборудование. Полученную в результате пасту предпочтительно фильтруют через фильтр, чтобы отделить большие коагулированные частицы углеродного порошка. Предпочтительно, данный фильтр имеет диаметр пор не более чем примерно 1 мкм.

[0055] После завершения приготовления пасты ее тонкий слой наносят на плоскую стеклянную подложку, что позволяет получать эталонную пленку толщиной примерно 10-50 мкм. Полученную в результате пленку подвергают термической обработке, а после этого предпочтительно измеряют удельное электрическое сопротивление и тип проводимости пленки.

[0056] Желаемое число основ токоъемников требуемого размера и конфигурации вырезают из материала графитовой фольги в некоторый момент до, во время или после изготовления защитной пленки. Как показано на фиг.4, участок наконечника токоъемников 10 впоследствии фиксируют в специальном держателе 11. Токоъемники 10 нужно поддерживать как можно более плоскими с тем, чтобы затем получать равномерную защитную пленку вдоль всех их поверхностей.

[0057] Предполагая, что измеренные параметры эталонной пленки являются приемлемыми, ванну 12 заполняют приготовленной пастой 14 до некоторого заданного уровня, и токоъемники 10 в держателе 11 медленно погружают в пасту для выращивания защитной пленки. Держатель 11 погружают в ванну 12 до тех пор, пока он не достигнет некоторого заданного и фиксированного положения. Затем ванну предпочтительно закрывают непроницаемой крышкой 14, которая применяется, чтобы предотвратить испарение растворителя и изменение параметров пасты во время процесса роста защитной пленки.

[0058] После погружения и герметизации токоъемники подвергают воздействию пасты при комнатной температуре в течение некоторого заданного периода времени. В данном конкретном примере токоъемники подвергают воздействию пасты в течение примерно 15-24 часов. Фактическое время воздействия будет зависеть от нескольких факторов, включая состав пасты, вязкость пасты и физические свойства графитовой фольги. Во время контакта токоъемников с пастой поры графитовой фольги заполняются ею. Это улучшает механические свойства токоъемников и увеличивает адгезивные свойства поверхностей токоъемников.

[0059] Так как поверхность графитовой фольги может плохо смачиваться пастой, для улучшения смачиваемости к пасте может добавляться смачивающий агент.

Смачивающий агент позволяет получать однородную пасту и увеличивает последующую адгезию между графитовой фольгой и защитной пленкой. Однако следует понимать, что значительное увеличение адгезивных свойств фольги может также происходить специфически в результате проникновения пасты в поры фольги.

5 [0060] После соответствующего контакта токосъемников с пастой клапан 15 открывают и осуществляют откачивание пасты из ванны. Откачивание пасты предпочтительно выполняют таким образом, чтобы гарантировать, что уровень пасты равномерно снижается внутри ванны. Во время медленного понижения уровня пасты композиционная пленка растет равномерно вдоль всех контактируемых 10 поверхностей токосъемников. Толщина и микропористость пленки зависят от скорости удаления пасты из ванны. Как показало экспериментирование, защитные пленки, основанные на пастах различных составов, демонстрируют минимальную пористость и высокую адгезию к графитовой фольге, когда снижение уровня пасты в ванне осуществляют со скоростью примерно 0,5-1,5 см/мин. 15

[0061] Когда рост защитной пленки завершен, крышку ванны отрывают, и держатель 11 и токосъемники 10 удаляют из ванны. Токосъемники 10 затем оставляют на воздухе в течение некоторого периода времени (например, 10-15 часов в данном конкретном примере), чтобы обеспечить сушку в окружающих условиях. В течение 20 этого времени масса растворителя, присутствующая в защитной пленке и объеме токосъемников, медленно испаряется. Исследование показало, что скорость удаления растворителя влияет на получаемую структуру защитной пленки, и что быстрое удаление растворителя (например, при повышенных температурах воздуха) 25 увеличивает микропористость защитной пленки и вызывает ухудшение параметров токосъемников. Таким образом, начальный контакт токосъемников и защитной пленки с воздухом может регулироваться.

[0062] После сушки токосъемников путем контакта с воздухом токосъемники и их 30 защитные пленки подвергают термической обработке. Например, термическая обработка может происходить в окружающем воздухе, но при повышенных температурах. Температура и время термической обработки зависят от состава защитной пленки. Температура термической обработки примерно 120°C - 140°C оказалась адекватной в том случае, когда в пасте присутствуют такие полимерные 35 материалы, как перхлорвинил (ПВХ), хлорсульфированный полиэтилен (Hypalon®) и полиуретан (ПУ). Однако температура термической обработки может увеличиваться до приблизительно 270°C, когда используют фторсодержащие полимеры (фторопласты). Вместе с температурой могут меняться времена термической 40 обработки. В случае пасты, описанной в данном конкретном примере, токосъемники могут подвергаться термической обработке в течение примерно 60-90 минут. Когда процесс термической обработки завершен, контролируют электрические параметры и качество защитной пленки токосъемников с помощью специального способа.

45 [0063] На следующей стадии изготовления примерных токосъемников 10 наносят покрытие из изолирующей пасты на часть наконечников токосъемников (как описано выше со ссылкой на фиг.2). Изолирующая паста может быть приготовлена аналогичным образом, как и паста, используемая для роста проводящей защитной пленки - но без использования углеродного порошка. Изолирующая пленка может 50 наноситься на поверхность наконечников токосъемников кистью, с помощью инструмента для нанесения распылением или посредством ряда других способов, которые будут известны специалисту в данной области техники.

[0064] После нанесения изолирующей пасты на наконечники токосъемников, по

меньшей мере эту их часть подвергают воздействию воздуха при комнатной температуре в течение некоторого периода времени. В данном конкретном примере изолирующую пасту сушат в течение периода времени примерно 1-2 часа, хотя время сушки может изменяться, как описано выше. После сушки на воздухе по меньшей мере

эти части наконечников токосъемников снова термически обрабатывают. Предпочтительно, но не обязательно, температура термической обработки, используемая для наконечников токосъемников, соответствует температуре термической обработки защитной пленки. Время термической обработки опять может

меняться, однако в данном конкретном примере время термической обработки составляло 35-40 минут. [0065] После завершения термической обработки изолирующего слоя наконечников токосъемников предпочтительно выполняют обследование токосъемников. Изучают качество полученной защитной пленки, предпочтительно измеряют удельное

поверхностное сопротивление токосъемников и предпочтительно выполняют отбраковку токосъемников так, что только токосъемники с удовлетворительными параметрами направляют для сборки электрохимических конденсаторов.

Конкретные примеры

Пример 1

[0066] Основы токосъемника вырезали из графитовой фольги, имеющей толщину приблизительно 230 мкм. Габаритные размеры основ токосъемников составляли 135 мм × 72 мм × 0,26 мм, как показано на фиг.2. Графитовая фольга имела удельное электрическое сопротивление  $6 \cdot 10^{-4}$  Ом·см и проводимость р-типа. Массовая плотность графитовой фольги была 1,27 г/см<sup>3</sup>.

[0067] Пасту защитной пленки для покрытия основ токосъемников из графитовой фольги изготавливали, используя порошок технического углерода (П267Э), полимер - перхлорвинил (ПВХ), пластификатор (дибутилсебацат), растворитель (ацетон, 11-бутилацетат и толуол), диспергатор (Техарфог Р61) и смачивающий агент (поверхностно-активное вещество, ПАВ). Соотношение ингредиентов было 5 частей порошка углерода, 15 частей ПВХ, 1,55 частей пластификатора, 78 частей растворителя, 0,3 части диспергатора и 0,15 частей смачивающего агента. После приготовления и фильтрования ПВХ паста имела вязкость примерно 775 сП (согласно вискозиметру Brookfield RVDV-III). Изучение массового содержания фильтрованной пасты показывало, что массовое отношение компонентов углерода, полимера и пластификатора в проводящем композиционном материале составляло 28:65:7 соответственно.

[0068] Из проводящей пасты получали эталонную пленку с толщиной приблизительно 40 мкм на гладкой диэлектрической подложке, чтобы позволить провести измерение удельного электрического сопротивления и типа проводимости пленки. Эти измерения продемонстрировали удельное электрическое сопротивление приблизительно 2,15 Ом·см и проводимость р-типа.

[0069] Выращивание проводящей защитной пленки на поверхности основ токосъемников выполняли, как описано выше. Время контакта токосъемников с пастой составляло 24 часа, а скорость роста пленки (т.е. снижения уровня пасты) была 0,5 см/мин. После завершения роста защитной пленки токосъемники подвергали воздействию воздуха при комнатной температуре в течение 12 часов. После этого проводили термическую обработку токосъемников в окружающем воздухе при температуре примерно 110°C в течение 80 минут. Толщина защитной пленки была примерно 15 мкм.

[0070] Приготовили изолирующую пасту с составом из полимера (ПВХ), пластификатора (дибутилсебацат), растворителя (ацетон, н-бутилацетат, толуол), диспергатора (Техарго Р61) и смачивающего агента (ПАВ), чтобы обеспечить дополнительную защиту участков наконечников токосъемников. Массовое отношение компонентов было 14,55:5:80:0,3:0,15 соответственно.

[0071] После приготовления и фильтрования данная паста имела вязкость примерно 125 сП (согласно вискозиметру Brookfield RVDV-III). Дополнительную защиту участков наконечников токосъемников выполняли путем нанесения на них изолирующей пасты кистью. После нанесения изолирующей пасты токосъемники оставляли на воздухе при комнатной температуре в течение 2 часов, а после этого подвергали термической обработке (сушке на воздухе) в течение 30 минут при температуре примерно 110°C.

[0072] После изготовления токосъемников проводили измерения, чтобы определить удельное поверхностное сопротивление на разных участках сторон "а" ( $\rho_a$ ) и "b" ( $\rho_b$ ) токосъемников, а также идентифицировали тип проводимости. Таким образом, определяли, что средняя величина толщины защитной пленки была 15 мкм. Отклонение толщины защитной пленки по рабочей поверхности токосъемников не превышало 20%.

[0073] Величина удельного электрического сопротивления вдоль поверхности токосъемника не изменялась, и его средняя величины была  $\rho_a = \rho_b = 0,15 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ . В любом случае, так как сопротивление перехода защитной пленки и графитовой фольги является главным фактором, определяющим удельное электрическое сопротивление токосъемника, любое изменение толщины защитной пленки вдоль поверхности токосъемника практически не влияет на величину его удельного электрического сопротивления. Как определено с помощью способа термического зонда, защитные пленки имели проводимость р-типа.

[0074] Также измеряли толщину изолирующих слоев на наконечниках токосъемников. Толщины изолирующих слоев разных токосъемников менялись от примерно 25 мкм до примерно 40 мкм. Отклонение толщин изолирующих слоев происходит, несомненно, вследствие применяемого ручного способа нанесения. Такое отклонение можно легко устранить, если желательно, с помощью автоматизации процесса нанесения изолирующего материала.

[0075] Как показано на фиг.5, электрохимические конденсаторы затем собирали, соединяя наконечники двух токосъемников 16 с выводом отрицательного электрода конденсатора. Соединительную часть наконечников токосъемников, которые не были покрыты защитной пленкой 17, помещали между плоскими высокопроводящими и специально изготовленными параллелепipedными графитовыми пластинами 18, 19. Данные пластины затем сжимали. Давление, оказываемое на графитовые пластины 18, 19, составляло примерно  $2,5 \text{ кг}/\text{см}^2$ . После сжатия пластин расплавленный свинцово-сурьмяный сплав ( $\text{PbSb}_7$ ) заливали в специально предусмотренные отверстия в графитовых пластинах 18, 19 и наконечниках токосъемников для обеспечения возможности последующего введения (после охлаждения свинцово-сурьмяного сплава) стержней 20. Стержни 20, сформированные в данных отверстиях, обеспечивают надежный электрический контакт как между самими токосъемниками, так и между токосъемниками и графитовой пластиной 18, которую используют в качестве выходного зажима отрицательного полюса конденсатора. Графитовые пластины также способствуют низкому и стабильному контактному сопротивлению между токосъемниками и выходным зажимом 18 во

время продолжительной работы конденсатора.

[0076] После охлаждения происходит усадка стержней 20, которая вызывает увеличение сжатия, оказываемого пластинами 18, 19 на наконечники токоъемников, и еще большее уменьшение контактного сопротивления. Кроме того, свинцово-сурьмяный сплав имеет гораздо более низкое электрическое сопротивление, чем графит пластин, и поэтому дополнительно снижает контактное сопротивление, связанное с соединением токоъемников 16. Так как свинцово-сурьмяный сплав устойчив в водном сернокислотном электролите, он также обеспечивает стабильное соединение токоъемников 16 и вывода конденсатора во время всего срока службы конденсатора.

[0077] С целью испытания и проверки параметров этого примерного токоъемника по настоящему изобретению в качестве части электрохимического конденсатора, собрали гетерогенный электрохимический суперконденсатор (ГЭС) с двойным электрическим слоем (ДЭС). Как показано на фиг.6, ГЭС№1 состоит из положительного (неполяризуемого) электрода 21 на основе оксида свинца, двух отрицательных (поляризуемых) электродов с активной массой 23 на основе активированного углеродного материала, двух графитовых токоъемников 24 отрицательных электродов по настоящему изобретению и двух пористых сепараторов 22. Электроды и сепараторы пропитывали нормированным количеством водного сернокислотного электролита с плотностью 1,26 г/см<sup>3</sup>. Электродный блок помещали в корпус 25 с уплотнением 26 вокруг каждого токоввода 27, 28 отрицательного и положительного электрода. Конденсатор ГЭС№1 оборудовали аварийным предохранительным клапаном 29.

[0078] Положительный электрод конденсатора ГЭС№1 имел кулоновскую емкость примерно 6 А·ч и габаритные размеры приблизительно 135 мм × 72 мм × 1,5 мм. Сепараторы представляли собой AGM-сепараторы типа RECOMAT 15064XXP (BERNARD DUMAS, France) и имели толщину приблизительно 0,4 мм.

[0079] Две углеродные пластины из порошка углерода типа PAC-MM-221 (от Material Methods LLC, U.S.), имеющие габаритные размеры приблизительно 135 мм × 72 мм × 2,0 мм и совокупную массу 21,6 г, использовали в отрицательных (поляризуемых) электродах конденсатора ГЭС№1. Удельная (по массе) электрическая емкость, массовая плотность и удельное электрическое сопротивление углеродных пластин PAC-MM-221 составляли 620 Ф/г, 0,56 г/см<sup>3</sup> и 2,2 Ом·см соответственно. Углеродные пластины имели проводимость р-типа.

[0080] Также изготавливали второй ГЭС-конденсатор (ГЭС№2). Второй конденсатор ГЭС№2 имел отрицательный электрод с токоъемником из графитовой фольги, и его изготавливали аналогичным же образом, как и первый конденсатор ГЭС№1. Однако, в отличие от первого конденсатора ГЭС№1, токоъемники отрицательного электрода второго конденсатора ГЭС№2 не имели защитной пленки. Конструкцию положительных и отрицательных электродов, а также конструкцию первого конденсатора ГЭС№1 и второго конденсатора ГЭС№2 в целом делали идентичными с тем, чтобы позволить провести надлежащее сравнение их параметров.

[0081] Первый и второй конденсаторы ГЭС№1, ГЭС№2 подвергали циклам заряда-разряда следующим образом: конденсаторы ГЭС№1, ГЭС№2 заряжали на постоянном токе 0,55 А до тех пор, пока напряжение их элементов не достигало 2,4 В; делали паузу приблизительно 5 минут; затем конденсаторы ГЭС№1, ГЭС№2 разряжали на постоянном токе 0,55 А до тех пор, пока напряжение их элементов не достигало примерно 0,8 В; и затем делали паузу приблизительно 5 минут.

[0082] Циклические испытания выполняли в непрерывном режиме при комнатной температуре. Во время определенных циклов делали измерения, чтобы выявить зависимость импеданса  $|Z|$  (при частоте 50 Гц) от напряжения первого и второго конденсаторов ГЭС№1, ГЭС№2 во время их заряда и разряда. В ходе испытаний измеряли следующие параметры конденсаторов ГЭС№1, ГЭС№2: (а) кулоновская емкость во время заряда ( $Q_{CH}$ ) и во время разряда ( $Q_D$ ); (б) энергия во время заряда ( $E_{CH}$ ) и во время разряда ( $E_D$ ); (с) омическое сопротивление в начале разряда ( $R_{BD}$ ) и в конце разряда ( $E_{ED}$ ).

[0083] В начале испытаний выполняли пять циклов заряда-разряда на каждом конденсаторе, чтобы стабилизировать и выявить их параметры. После пяти предварительных циклов заряда-разряда первый и второй конденсаторы ГЭС№1, ГЭС№2 каждый имели электрическую емкость 7,2 кФ. Кулоновская емкость конденсаторов была 2,34 А·ч. Омическое сопротивление первого конденсатора ГЭС№1 в начале и в конце разряда было  $R_{BD}=60,15$  мОм и  $R_{ED}=44,75$  мОм соответственно. Омическое сопротивление второго конденсатора ГЭС№2 в начале и в конце разряда было  $R_{BD}=54,55$  мОм и  $R_{ED}=34,93$  мОм соответственно.

[0084] Циклические испытания показали, что выдаваемая энергия ( $E_D$ ) во время разряда первого конденсатора ГЭС№1 во время начальных циклов составляла 11,67 кДж, а выдаваемая энергия ( $E_D$ ) во время разряда второго конденсатора ГЭС№2 составляла 12,77 кДж. На фиг.7 можно видеть, что в начальной фазе испытания первого конденсатора ГЭС№1 его величина выдаваемой энергии ( $E_D$ ) медленно росла и оставалась довольно стабильной вплоть до 52-го цикла. В 52-ом цикле выдаваемая энергия первого конденсатора ГЭС№1 была 12,12 кДж.

[0085] Во время циклического испытания второго конденсатора ГЭС№2 величина выдаваемой энергии ( $E_D$ ) монотонно снижалась вплоть до 15-го цикла, а затем происходил медленный рост выдаваемой энергии вплоть до 30-го цикла (смотри фиг.7). Последующее испытание второго конденсатора ГЭС№2 показывало, что после 35-го цикла происходит слабый рост выдаваемой энергии, и в 52-ом цикле выдаваемая энергия достигала величины 12,15 кДж.

[0086] Стабильность внутреннего сопротивления, демонстрируемая первым конденсатором ГЭС№1 во время циклического испытания, указывает на стабильность параметров токоємника отрицательного электрода. Так как внутреннее сопротивление ГЭС-конденсатора зависит от состояния его заряда, наиболее важной характеристикой в описанном выше режиме испытания является внутреннее сопротивление конденсатора в начале разряда ( $R_{BD}$ ). Из фиг.8 можно видеть, что в начале испытания первого конденсатора ГЭС№1 его сопротивление ( $R_{BD}$ ) медленно росло от 60,15 мОм до 62,7 мОм и затем оставалось неизменным во время остальной части испытания. Это небольшое увеличение сопротивления ( $R_{BD}$ ) относится к изменению электрических параметров углеродных пластин и окружающей температуры во время испытания. Величина внутреннего сопротивления первого конденсатора ГЭС№1 в конце его разряда ( $R_{ED}$ ) не менялась во время испытания, что является свидетельством высокой стабильности электрических и электрохимических параметров его токоємника отрицательного электрода.

[0087] Сопротивление в начале разряда ( $R_{BD}$ ) второго конденсатора ГЭС№2 в начальной фазе испытания также оставалось довольно стабильным. Однако после 20-го цикла происходил медленный монотонный рост сопротивления до завершения испытания (смотри фиг.8). Сопротивление в конце разряда ( $R_{ED}$ ) второго конденсатора ГЭС№2 также монотонно росло от начала испытания, и его рост

продолжался до завершения испытания. В 52-ом цикле величина сопротивления в конце разряда ( $R_{ED}$ ) второго конденсатора ГЭС№2 достигала 38,62 мОм (т.е. скорость роста сопротивления в конце разряда ( $R_{ED}$ ) составляла 0,071 мОм/цикл).

5 [0088] Следовательно, изменения внутренних сопротивлений первого и второго конденсаторов ГЭС№1, ГЭС№2 во время их циклических испытаний показывают, что токосъемник из графитовой фольги с защитной пленкой первого конденсатора обеспечивает более стабильные рабочие параметры при применении в ГЭС-конденсаторе. Этот результат также подтверждается зависимостью импеданса  $|Z|$  10 первого и второго конденсаторов ГЭС№1, ГЭС№2 от напряжения во время их заряда и разряда в разных циклах.

[0089] Как можно видеть на фиг.9а, величина импеданса  $|Z|$  первого конденсатора ГЭС№1 в начале и в конце разряда монотонно уменьшается по мере того, как число циклов его заряда-разряда увеличивается. Это согласуется с измерениями омических сопротивлений первого конденсатора ГЭС№1, полученных во время его испытания. То есть, слабое уменьшение импеданса первого конденсатора ГЭС№1 при увеличении числа циклов вызвано, главным образом, изменением параметров использованных углеродных электродов и демонстрирует стабильность параметров его токосъемников отрицательных электродов. 20

[0090] Импеданс второго конденсатора ГЭС№2 в конце разряда также медленно рос с увеличением числа циклов заряда-разряда конденсатора (смотри фиг.9б). То же верно в отношении его омического сопротивления в конце разряда (смотри фиг.8, кривая 4). Это означает, что токосъемник из графитовой фольги без защитной пленки имеет нестабильные параметры (и недостаточно гарантирует стабильные энергетические и емкостные параметры ГЭС-конденсатора). 25

[0091] После завершения 52 циклов заряда-разряда первый и второй конденсаторы ГЭС№1, ГЭС№2 заряжали и отсоединяли от их источника питания, а затем хранили при комнатной температуре, чтобы измерить какие-либо потери энергии и электрического заряда во время их хранения. Во время хранения напряжения конденсаторов непрерывно измеряли. Время хранения составляло 70 часов. 30

[0092] После завершения измерений саморазряда первого и второго конденсаторов ГЭС№1, ГЭС№2 выполняли их разряд на постоянном токе 0,55 А и, когда их напряжения достигали 0,8 вольт (В), измеряли энергетические и емкостные параметры конденсаторов. Таблица 1 показывает энергетические и емкостные параметры первого и второго конденсаторов ГЭС№1, ГЭС№2 до и после их хранения. 35

[0093] Зависимость напряжения первого и второго конденсаторов ГЭС№1, ГЭС№2 от времени их хранения можно наблюдать на фиг.10. Как можно видеть, напряжение второго конденсатора ГЭС№2 снижается быстрее, чем напряжение первого конденсатора ГЭС№1. Фиг.10 показывает, что потери энергии и электрического заряда первого конденсатора ГЭС№1 (имеющего графитовые токосъемники, покрытые проводящей защитной пленкой на основе ПВХ полимера) заметно меньше, чем потери второго конденсатора ГЭС№2 (имеющего незащищенные графитовые токосъемники). 40 45

[0094] Разряд первого и второго конденсаторов ГЭС№1, ГЭС№2 после их хранения при комнатной температуре в течение 70 часов показал, что остаточная кулоновская емкость ( $Q_{res}$ ) и энергия ( $E_{res}$ ) первого конденсатора ГЭС№1 составили 2,0 А·ч и 9,43 кДж соответственно (смотри Таблицу 1). Потери энергии ( $\delta_E$ ) и электрического заряда ( $\delta_Q$ ) первого конденсатора ГЭС№1 составили 2,77 кДж и 0,34 А·ч соответственно. Следовательно, относительные потери энергии и электрического 50

заряда первого конденсатора ГЭС№1 после его хранения в течение 70 часов составили 22,7% и 14,5% соответственно. Средние скорости потери энергии и электрического заряда первого конденсатора ГЭС№1 составили, таким образом, 1,83 Дж/(г·ч) и 0,81 К/(г·ч) соответственно. Средние скорости потери энергии и электрического заряда второго конденсатора ГЭС№2 составили, таким образом, 2,17 Дж/(г·ч) и 1,0 К/(г·ч) соответственно.

[0095] После завершения испытаний первого и второго конденсаторов ГЭС№1, ГЭС№2 конденсаторы разбирали для исследования электрических, физических и механических параметров их соответствующих токоъемников. Снятые токоъемники конденсаторов промывали несколько раз дистиллированной водой для удаления электролита с их поверхности и из пор и сушили на окружающем воздухе при температуре примерно 80°C в течение около 5 часов. Изучение рабочих поверхностей и свободных сторон токоъемников с применением оптического микроскопа показало, что на рабочих поверхностях токоъемников второго конденсатора ГЭС№2 образовались куполообразные участки с размерами от примерно 0,5 мм до примерно 3 мм. Аналогичные куполообразные участки также образовывались на поверхностях свободной стороны этого токоъемника, но их плотность была меньше по сравнению с плотностью данных участков на поверхности рабочей стороны. Следует также отметить, что в областях, которые находятся ближе к наконечникам токоъемника, плотность и размеры куполообразных участков увеличивались на поверхностях и рабочей стороны, и свободной стороны токоъемника. Особенно существенные изменения происходили на поверхности наконечников токоъемника второго конденсатора ГЭС№2.

[0096] Измерения электрических параметров токоъемников второго конденсатора ГЭС№2 показали, что после циклического испытания удельное сопротивление рабочих участков токоъемников увеличивалось в примерно 1,25 раза. В областях наконечников токоъемников удельное сопротивление увеличивалось в примерно 1,45 раза. Кроме того, массовая плотность токоъемников снижалась. Массовая плотность рабочих участков токоъемников изменялась от 1,27 г/см<sup>3</sup> до 1,16 г/см<sup>3</sup>, а в области наконечников токоъемников - до 1,09 г/см<sup>3</sup>.

[0097] Изменения физических и механических параметров токоъемников из графитовой фольги без защитной пленки второго конденсатора ГЭС№2 после короткого, но тяжелого испытания в конденсаторе, можно приписать к тому факту, что во время работы конденсатора происходило выделение водорода в объеме токоъемника. Водород постепенно расширял и ослаблял материал токоъемника, что приводило к ухудшению механических параметров и массовой плотности незащищенной графитовой фольги, а также увеличению ее удельного электрического сопротивления.

[0098] Состояние токоъемников первого конденсатора ГЭС№1 оставалось неизменным после циклического испытания. Не наблюдали никаких дефектов на поверхностях защищенных токоъемников из графитовой фольги или на поверхностях их наконечников. Измерения массовой плотности и удельного электрического сопротивления защищенных токоъемников первого конденсатора ГЭС№1 показали, что эти параметры также оставались неизменными во время/после испытания. Поэтому ясно, что разрушение токоъемников первого конденсатора ГЭС№1 водородом не происходило, как это было с токоъемниками второго конденсатора ГЭС№2. Это различие обусловлено действием защитной пленки на токоъемники первого конденсатора ГЭС№1.

[0099] Также проводили измерения, чтобы установить контактное сопротивление наконечников токоъемников и контактное сопротивление токоъемников с выводами первого и второго конденсаторов ГЭС№1, ГЭС№2. Результаты показали, что контактные сопротивления между токоъемниками и между токоъемниками и выводами первого конденсатора ГЭС№1 не менялись в результате циклического испытания. Величины удельных поверхностных сопротивлений сторон "а" и "b" токоъемника первого конденсатора ГЭС№1 также оставались неизменными. Напротив, контактные сопротивления между токоъемниками и между токоъемниками и выводами второго конденсатора ГЭС№2 увеличивались на 15% и 26% соответственно.

[0101] Стабильность контактных сопротивлений между токоъемниками и между токоъемниками и выводами первого конденсатора ГЭС№1 доказывает, что графитовые выводы позволяют обеспечить стабильные контактные сопротивления между токоъемниками, а также стабильное внутреннее сопротивление конденсатора в целом. Поэтому при изготовлении ГЭС с токоъемником отрицательного электрода по настоящему изобретению высокопроводящий графит может применяться в качестве материала для вывода отрицательного полюса конденсатора.

[0102] Следовательно, после испытаний первого и второго конденсаторов ГЭС№1, ГЭС№2 довольно тяжелым образом результаты этих испытаний выявили, что емкостные и энергетические параметры ГЭС с защищенным токоъемником по настоящему изобретению остаются стабильными. Токоъемник из графитовой фольги с защитной пленкой на основе проводящего ПВХ полимера демонстрирует стабильные энергетические, электрохимические и физические характеристики во время работы в ГЭС с водным серноокислотным электролитом. Таким образом, применение токоъемника по настоящему изобретению позволяет изготавливать ГЭС с улучшенными параметрами.

[0103] Также ясно, что токоъемник по настоящему изобретению позволяет снизить потери энергии и электрического заряда ГЭС. Следовательно, применение токоъемников по настоящему изобретению позволит ГЭС лучше сохранять аккумулированную энергию. Конденсаторы, использующие токоъемники по настоящему изобретению, могут успешно эксплуатироваться для аккумулирования энергии в различных целях и могут делать это с высокой эффективностью на протяжении продолжительных периодов времени.

#### Пример 2

[0104] В данной примерной конструкции полимер хлорсульфированный полиэтилен (Hypalon<sup>®</sup>) использовали для защиты токоъемников из графитовой фольги. По сравнению с ПВХ полимером, использованным в первом конденсаторе ГЭС№1, полимер Hypalon<sup>®</sup> имеет более высокую эластичность и адгезию к, среди прочих, углеродным материалам. Кроме того, использование этого полимера в изготовлении защитной пленки устраняет необходимость в дополнительных компонентах, таких как пластификаторы и ПАВ, что снижает стоимость изготовления токоъемника по настоящему изобретению.

[0105] Пасту защитной пленки изготавливали аналогичным описанному выше образом и включали порошок технического углерода (П267Э), полимер хлорсульфированный полиэтилен (Hypalon<sup>®</sup>), растворитель (толуол) и диспергатор (Texaphor P61). Данные компоненты присутствовали в отношении 2,5:8:89,45:0,05 соответственно. После приготовления и фильтрования паста Hypalon<sup>®</sup> имела вязкость примерно 1580 сП (согласно вискозиметру Brookfield RVDV-III). Изучением

массового состава пленок, полученных из фильтрованной пасты, установили, что массовое отношение компонентов проводящего композиционного материала составляло 28 частей технического углерода и 72 части полимера.

5 [0106] После приготовления пасты изготавливали эталонную пленку (без подложки), имеющую толщину примерно 12 мкм. Измерения удельного электрического сопротивления и типа проводимости эталонной пленки показали, что величина удельного электрического сопротивления защитной пленки составляла 5,1 Ом·см и что пленка имела проводимость р-типа.

10 [0107] Основы токоъемников вырезали из графитовой фольги, и они имели параметры и габаритные размеры, аналогичные приведенным в Примере 1. Выращивание защитной пленки на поверхности основ токоъемников также выполняли подобно описанному в Примере 1. Время контакта токоъемников с пастой составляло 24 часа, а скорость роста защитной пленки (снижения уровня пасты) составляла 0,32 см/мин. После завершения роста защитной пленки  
15 токоъемники выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение 2 часов, а затем выполняли дополнительную защиту участков наконечников токоъемников.

[0108] Изолирующая паста для дополнительной защиты наконечников токоъемников состояла (по массе) из 25% полимера Nupalon<sup>®</sup> и 75% растворителя (толуол). Вязкость пасты после приготовления и фильтрования составляла 320 сП (согласно вискозиметру Brookfield RVDV-III). Дополнительную защиту участков наконечников выполняли путем нанесения изолирующей пасты кистью. После  
20 нанесения изолирующей пасты токоъемники выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение 2 часов, а после этого подвергали термической обработке при температуре примерно 130°C в течение 70 минут.

[0109] Внешнее механическое давление на корпус электрохимического конденсатора является наиболее обычной, традиционной технологией обеспечения  
30 надежного и достаточного контакта между токоъемниками и углеродными электродными пластинами конденсатора. К сожалению, это также вызывает увеличение массы таких конденсаторов, дополнительные затраты на конструирование и определенные неудобства функционирования.

35 [0110] В отличие от этих известных токоъемников, токоъемник по настоящему изобретению с защитной пленкой из полимера Nupalon<sup>®</sup> демонстрирует хорошую адгезию к углеродным пластинам после его термической обработки. К примеру, даже при слабом давлении (например, 0,5 кг/см<sup>2</sup>) углеродные пластины довольно надежно прилипают к рабочим поверхностям этих изобретенных токоъемников. Это  
40 позволяет обеспечить надежный электрический контакт на поверхности раздела токоъемник/углеродная пластина с низким переходным сопротивлением вдоль всей поверхности углеродных пластин и без необходимости применять внешнее механическое давление на конденсатор. Кроме того, при изготовлении таких конденсаторов углеродные пластины можно прижимать (прилеплять) к обоим  
45 рабочим поверхностям такого токоъемника по настоящему изобретению, что дает заверченный отрицательный электрод. Применение заверченного отрицательного электрода сильно облегчает процесс сборки конденсатора и снижает его стоимость.

50 [0111] Измерения электрических параметров токоъемников по настоящему изобретению, выполненных с проводящей защитной пленкой, включающей в себя полимер Nupalon<sup>®</sup>, показывают, что сопротивления  $\rho_a$  и  $\rho_b$  равномерно распределены по поверхностям токоъемников и что их величина составляет примерно  $\rho_a = \rho_b = 0,7$

Ом·см<sup>2</sup>. Измеренная толщина защитной пленки токосъемников и дополнительного изолирующего слоя наконечников токосъемников составляла примерно 10 мкм и 15 мкм соответственно.

5 [0112] Третий примерный ГЭС (ГЭС№3) был изготовлен с использованием таких токосъемников отрицательных электродов и имел конструкцию, которая по существу идентична конструкции ГЭС, описанной в Примере 1. Этот третий конденсатор ГЭС№3 включает в себя две углеродные пластины из материала типа PAC-MM-221 с габаритными размерами приблизительно 135 мм × 72 мм × 2,0 мм и совокупной  
10 массой 22,3 г. Чтобы обеспечить соединение Hupalon<sup>®</sup>-содержащих токосъемников по настоящему изобретению с углеродными пластинами, токосъемники и углеродные пластины спрессовывали вместе под давлением примерно 0,4 кг/см<sup>2</sup>. Удельная (по массе) электрическая емкость, массовая плотность и удельное электрическое  
15 сопротивление углеродных пластин составляли 622 Ф/г, 0,57 г/см<sup>3</sup> и 2,56 Ом·см соответственно. Углеродные пластины имели проводимость р-типа.

[0113] Третий конденсатор ГЭС№3 подвергали испытаниям на циклический заряд-разряд следующим образом: конденсатор заряжали в течение 5 часов на постоянном токе 0,55 А; делали пятиминутную паузу после зарядки; разрядку выполняли на  
20 постоянном токе 0,55 А до тех пор, пока напряжение не достигало 0,8 В; и делали паузу 5 минут после разряда.

[0114] В начале испытания выполняли пять предварительных циклов заряда-разряда конденсатора, чтобы стабилизировать и установить его параметры. После  
25 пяти предварительных циклов заряда-разряда электрическая емкость третьего конденсатора ГЭС№3 составляла 7,65 кФ. Кулоновская емкость третьего конденсатора ГЭС№3 во время разряда до напряжения 0,8 В составляла 2,56 А·ч. Внутренние сопротивления R<sub>BD</sub> и R<sub>ED</sub> третьего конденсатора ГЭС№3 составляли 88,4 мОм и 49,2 мОм соответственно.

30 [0115] Циклическое испытание третьего конденсатора ГЭС№3 показало, что выдаваемая энергия во время разряда в начальных циклах составляла 12,9 кДж. Энергия разряда третьего конденсатора ГЭС№3 оставалась неизменной во время циклического испытания (смотри фиг.11, кривая 1). Кроме того, зависимость  
35 напряжения третьего конденсатора ГЭС№3 от состояния его заряда (смотри фиг.12) также оставалась неизменной во время 52 циклов заряда-разряда. Измерено слабое увеличение кулоновской емкости конденсатора, но оно относилось к увеличению смачиваемости его углеродных пластин электролитом во время циклирования.

[0116] Величина внутреннего сопротивления третьего конденсатора ГЭС№3 была  
40 неизменной в конце разряда (смотри фиг.13, кривая 2). Величина внутреннего сопротивления в начале разряда (R<sub>BD</sub>) медленно уменьшалась (фиг.13, кривая 1), и в 52-ом цикле заряда-разряда составила 80,2 мОм. Слабое снижение сопротивления в начале разряда можно приписать увеличению смачиваемости углеродных пластин  
45 электролитом во время циклического испытания, что вызывало уменьшение сопротивления углеродных пластин и конденсатора в целом.

[0117] Измерение зависимости импеданса |Z| третьего конденсатора ГЭС№3 от  
напряжения во время разных циклов его заряда-разряда (смотри фиг.14а) показывает, что величина |Z| оставалась стабильной во всем рабочем диапазоне напряжений на  
50 протяжении циклического испытания. Ввиду высокой стабильности энергии разряда, кулоновской емкости разряда, импеданса |Z| и внутренних сопротивлений R<sub>BD</sub> и R<sub>ED</sub> третьего конденсатора ГЭС№3, очевидно, что параметры этого варианта реализации токосъемников по настоящему изобретению являются высокостабильными.

Следовательно, их применение позволяет получать ГЭС, который также демонстрирует стабильные энергетические и емкостные параметры.

[0118] После завершения процесса заряда в 53-ем цикле заряда-разряда заряженный третий конденсатор ГЭС№3 отсоединяли от его источника питания для измерения каких-либо потерь энергии и/или электрического заряда. После этого третий конденсатор ГЭС№3 помещали на хранение при комнатной температуре, и во время его хранения выполняли непрерывную регистрацию его напряжения. Третий конденсатор ГЭС№3 хранили в течение приблизительно 70 часов. Сразу после извлечения с хранения третий конденсатор ГЭС№3 разряжали на постоянном токе 0,55 А до достижения его напряжения 0,8 В.

[0119] Зависимость напряжения третьего конденсатора ГЭС№3 от времени его хранения (смотри фиг.15) показывает, что скорость снижения напряжения третьего конденсатора ГЭС№3 совпадает со скоростью снижения напряжения первого примерного конденсатора ГЭС№1.

[0120] Разряд третьего конденсатора ГЭС№3 после его хранения при комнатной температуре в течение 70 часов выявил, что остаточная кулоновская емкость и остаточная энергия разряда конденсатора составляли  $Q_{res}=2,15$  А·ч и  $E_{res}=9,91$  кДж соответственно (смотри Таблицу 1). Потеря энергии третьего конденсатора ГЭС№3 составляла  $\delta_E=2,69$  кДж, а величина потери электрического заряда составляла  $\delta_Q=0,30$  А·ч.

[0121] Относительные потери энергии и электрического заряда третьего конденсатора ГЭС№3 после его хранения в течение 70 часов составляли 21,3% и 12,2% соответственно. Средние скорости потери энергии и электрического заряда составляли 1,72 Дж/(г·ч) и 0,69 К/(г·ч) соответственно. Так как средние скорости потери энергии и электрического заряда первого конденсатора ГЭС№1 были 1,83 Дж/(г·ч) и 0,81 К/(г·ч) соответственно, можно понять, что использование Nuralon® в защитной пленке данного варианта реализации токоъемника по настоящему изобретению дополнительно снижает потери энергии и электрического заряда ГЭС.

[0122] Исследование электрических, физических и механических параметров токоъемников третьего конденсатора ГЭС№3 выполняли после завершения циклического испытания. Это исследование выявило, что удельные поверхностные сопротивления сторон "а" и "б" токоъемников с защитной пленкой с полимером Nuralon® оставались неизменными во время испытания. Кроме того, не обнаружили никакого свидетельства какого-либо изменения структуры поверхностей токоъемников.

[0123] Из стабильных величин внутреннего сопротивления, энергии разряда и импеданса, а также низкой величины саморазряда, продемонстрированных третьим конденсатором ГЭС№3, можно заключить, что токоъемники по настоящему изобретению на основе графитовой фольги, покрытой защитной пленкой, включающей в себя проводящий полимер Nuralon®, дают стабильные рабочие параметры при применении в ГЭС. Результаты, полученные во время испытания третьего конденсатора ГЭС№3, доказывают тот факт, что токоъемники из графитовой фольги с защитной пленкой на основе проводящего полимера Nuralon® могут успешно применяться в изготовлении ГЭС различных конструкций.

### Пример 3

[0124] Благодаря тому факту, что фторопластовый материал имеет исключительно высокую химическую устойчивость и стабильные параметры в разных электролитах (включая водный серноокислотный электролит), для защиты токоъемников из

графитовой фольги в другом примерном варианте реализации настоящего изобретения использовали лак ЛФ-32ЛН на основе растворимого фторопласта. Массовый состав фторопластового лака ЛФ-32ЛН был таким: 12% фторопласта и 88% растворителя. Вязкость лака ЛФ-32ЛН составляла 68 сП (согласно  
5 вискозиметру Brookfield RVDV-III).

[0125] Пасту защитной пленки снова изготавливали, как описано ранее. Массовый состав пасты был таким: 3,5% порошка технического углерода (П267Э), 96,35% лака ЛФ-32ЛН и 0,15% диспергатора (Texaphor P61). После приготовления и фильтрования  
10 паста имела вязкость 95 сП (согласно вискозиметру Brookfield RVDV-III). Измерения удельного сопротивления и типа проводимости эталонной пленки толщиной приблизительно 12 мкм (без подложки), изготовленной из данной пасты, показали, что удельное электрическое сопротивление пленки составляло 1,06 Ом·см и что пленка  
15 имела проводимость р-типа.

[0126] Основы токоъемников опять вырезали из графитовой фольги, и они имели параметры и габаритные размеры, по существу идентичные приведенным в Примере 1.

[0127] Выращивание защитной пленки на поверхности основ токоъемников выполняли подобно описанному в Примере 1. Время контакта токоъемников с  
20 пастой составляло 24 часа, а скорость роста защитной пленки (снижения уровня пасты) составляла 1,2 см/мин. После завершения роста защитной пленки токоъемники выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение 8 часов, а после этого выполняли дополнительную защиту участков наконечников токоъемников. Участки наконечников обрабатывали лаком ЛФ-32ЛН, нанося его на  
25 них кистью.

[0128] После нанесения лака на наконечники токоъемники выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение 24 часов, а после этого подвергали термической обработке при температуре примерно 150°C в течение 150 минут.

[0129] Электрические параметры  $\rho_a$  и  $\rho_b$  изготовленных токоъемников имели равномерное распределение по поверхностям токоъемников, и их величина  
30 составляла  $\rho_a = \rho_b = 0,015 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ . Толщины защитной пленки токоъемников и дополнительного защитного слоя, нанесенного на наконечники токоъемников, составляли примерно 5 мкм и 20 мкм соответственно.

[0130] Четвертый примерный ГЭС изготовили с отрицательным электродом, имеющим токоъемники данной конструкции. Этот четвертый конденсатор ГЭС№4 в  
40 других отношениях был сконструирован подобно первому конденсатору ГЭС№1. Четвертый конденсатор ГЭС№4 снова использует две углеродных пластины из материала РАС-ММ-221 с габаритными размерами приблизительно 135 мм × 72 мм × 2,0 мм и совокупной массой 22,6 г. Удельная (по массе) электрическая емкость, массовая плотность и удельное электрическое сопротивление РАС-ММ-221 углеродных пластин составляли 618 Ф/г, 0,56 г/см<sup>3</sup> и 2,4 Ом·см соответственно.  
45 Углеродные пластины имели проводимость р-типа.

[0131] Четвертый конденсатор ГЭС№4 подвергали циклическому испытанию, как описано в Примере 2. В начале испытания выполняли пять предварительных циклов заряда-разряда четвертого конденсатора ГЭС№4 для стабилизации и выявления его параметров. После пяти предварительных циклов заряда-разряда четвертый  
50 конденсатор ГЭС№4 имел измеренную электрическую емкость 7,14 кФ. Кулоновская емкость четвертого конденсатора ГЭС№4 во время разряда до напряжения 0,8 В составляла 2,24 А·ч. Внутренние сопротивления четвертого конденсатора ГЭС№4 составляли  $R_{BD} = 57,1 \text{ мОм}$  и  $R_{ED} = 39,3 \text{ мОм}$ .

[0132] Результаты циклического испытания четвертого конденсатора ГЭС№4 состояли в том, что конденсатор выдавал 11,0 кДж энергии во время его начальных циклов разряда. Как можно видеть на фиг.11, кривая 2, величина энергии разряда четвертого конденсатора ГЭС№4 в начальной фазе его испытания медленно росла до 17-го цикла заряда-разряда (в этой точке она составляла 12,4 кДж), а после этого оставалась стабильной до 52-го цикла. Выдаваемая четвертым конденсатором ГЭС№4 энергия в 52-ом цикле заряда-разряда составляла 12,35 кДж.

[0133] Величина внутреннего сопротивления четвертого конденсатора ГЭС№4 в конце разряда ( $R_{ED}$ ) была неизменной (смотри фиг.13, кривая 4). Были измерены слабые отклонения величины  $R_{ED}$  четвертого конденсатора ГЭС№4, но их относили к изменению окружающей температуры во время непрерывного циклического испытания. Как показано на фиг.13, кривая 3, величина сопротивления в начале разряда  $R_{BD}$  медленно росла от 57,1 мОм в начале испытания до 64,1 мОм в 20-ом цикле заряда-разряда. После 20-го цикла величина  $R_{BD}$  медленно снижалась и в конце испытания составляла 52,0 мОм. Так как сопротивление (а также импеданс  $|Z|$ ) ГЭС зависит, главным образом, от состояния его заряда, слабое увеличение  $R_{ED}$ , видимое в конце процесса заряда, может быть приписано увеличению напряжения конденсатора.

[0134] Зависимость импеданса  $|Z|$  в конце разряда четвертого конденсатора ГЭС№4 от напряжения во время различных циклов его заряда-разряда не менялась во время циклического испытания (фиг.14b). Следует отметить, что величина импеданса  $|Z|$  в начале разряда медленно росла между 1-ым и 20-ым циклами, а после этого становилась постоянной. Такие результаты испытания согласуются с изменениями внутренних сопротивлений четвертого конденсатора ГЭС№4 в конце разряда и в начале разряда во время циклического испытания. Это, в свою очередь, дополнительно иллюстрирует прекрасные стабильность и параметры токосъемников по настоящему изобретению.

[0135] После испытания четвертого конденсатора ГЭС№4 на протяжении 52 циклов конденсатор заряжали, отсоединяли от его источника питания и помещали на хранение при комнатной температуре с целью измерения каких-либо потерь его энергии и/или электрического заряда во время хранения. Условия хранения в случае четвертого конденсатора ГЭС№4 были по существу теми же, что описаны в Примере 1. Четвертый конденсатор ГЭС№4 хранили в течение примерно 70 часов. Зависимость напряжения четвертого конденсатора ГЭС№4 от времени его хранения можно видеть на фиг.15. Как показано, напряжение четвертого конденсатора ГЭС№4 снижалось с такой же скоростью, как напряжение первого конденсатора ГЭС№1 и третьего конденсатора ГЭС№3.

[0136] Разряд четвертого конденсатора ГЭС№4 после его хранения при комнатной температуре в течение 70 часов выявил, что остаточная кулоновская емкость этого конденсатора имела величину  $Q_{res}=2,12$  А·ч, а остаточная энергия разряда составляла  $E_{res}=9,94$  кДж (смотри Таблицу 1 на фиг.16). Потери энергии и электрического заряда четвертого конденсатора ГЭС№4 составляли  $\delta_E=2,37$  кДж и  $\delta_Q=0,28$  А·ч. Относительные потери энергии и электрического заряда четвертого конденсатора ГЭС№4 после его хранения в течение 70 часов составили 19,25% и 11,7% соответственно. Средние скорости потери энергии и электрического заряда составили 1,498 Дж/(г·ч) и 0,637 К/(г·ч) соответственно. Так как средние скорости потери энергии и заряда первого конденсатора ГЭС№1 были 1,83 Дж/(г·ч) и 0,81 К/(г·ч) соответственно, ясно, что токосъемники по настоящему изобретению, имеющие защитную пленку на основе проводящего фторопластового лака ЛФ-32ЛН,

обеспечивают пониженный саморазряд конденсатора по сравнению с токоємниками на основе проводящего полимера ПВХ первого конденсатора ГЭС№1.

[0137] Когда испытание параметров четвертого конденсатора ГЭС№4 завершили, конденсатор разбирали, чтобы позволить провести исследование электрических, физических и механических параметров его токоємников. Исследование электрических параметров и поверхностей рабочих и свободных сторон токоємников четвертого конденсатора ГЭС№4 показало, что удельные поверхностные сопротивления сторон "а" и "b" токоємников оставались неизменными после испытания. Кроме того, не было никаких структурных изменений поверхностей токоємников.

[0138] Стабильные внутренние сопротивления, энергия разряда и импедансы, а также низкая величина саморазряда четвертого конденсатора ГЭС№4 во время циклического испытания иллюстрируют, что данный вариант реализации токоємника по настоящему изобретению обеспечивает стабильные рабочие параметры при применении в ГЭС. Следовательно, такие токоємники могут успешно применяться в изготовлении ГЭС различных конструкций и назначений.

[0139] Как четко продемонстрировано с помощью приведенных выше примеров, возможны изменения базовой концепции настоящего изобретения без отклонения от его объема. Таким образом, хотя выше подробно описаны определенные варианты реализации настоящего изобретения, объем изобретения не следует считать ограниченным этим описанием, и в нем возможны модификации без отклонения от сущности изобретения, как подтверждается нижеследующей формулой изобретения.

#### Формула изобретения

1. Токоємник для использования в электрохимическом конденсаторе с двойным электрическим слоем, имеющем сернокислотный электролит, содержащий: основу токоємника, выполненную из проводящего активного материала на углеродной основе с проводимостью р-типа; и защитную пленку, покрывающую по меньшей мере часть упомянутой основы токоємника и заполняющую его поры, при этом указанная защитная пленка имеет проводимость р-типа и содержит проводящий композиционный материал, выполненный из проводящего углеродного порошка и органического полимера, и обеспечивает высокое ионное сопротивление для предотвращения переноса ионов электролита в объем указанного токоємника во время зарядки и разрядки конденсатора.

2. Токоємник по п.1, в котором упомянутая основа токоємника выполнена из графитовой фольги.

3. Токоємник по п.2, в котором указанная графитовая фольга выполнена из графитового порошка, который устойчив в водном сернокислотном электролите.

4. Токоємник по п.1, в котором указанный органический полимер выбран из группы, состоящей из: перхлорвинила, хлорсульфированного полиэтилена и фторсодержащих полимеров.

5. Токоємник по п.1, в котором указанный проводящий композиционный материал дополнительно включает в себя один или более материалов, выбранных из группы, состоящей из: пластификатора(ов), растворителя(ей), диспергатора и смачивающего агента(ов).

6. Токоємник по п.1, в котором упомянутая защитная пленка покрывает указанную основу токоємника, кроме части наконечника и вывода.

7. Токоємник по п.1, дополнительно содержащий покрытие из изолирующего

полимерного материала, покрывающее часть наконечника указанной основы токосъемника.

8. Токосъемник по п.1, в котором указанный углеродный порошок указанной защитной пленки имеет размер частиц, который меньше или равен примерно 500 нм.

9. Токосъемник по п.1, в котором толщина указанной защитной пленки составляет около 5-15 мкм.

10. Токосъемник по п.7, в котором толщина указанного покрытия из изолирующего полимерного материала составляет около 15-40 мкм.

11. Токосъемник по п.1, в котором удельное электрическое сопротивление указанной защитной пленки составляет меньше, чем 5,1 Ом·см.

12. Токосъемник по п.1, в котором удельное электрическое сопротивление указанной защитной пленки составляет около 1,0-5,0 Ом·см.

13. Токосъемник для использования в электрохимическом конденсаторе с двойным электрическим слоем, имеющем сернокислотный электролит, содержащий: основу токосъемника, выполненную из графитовой фольги с проводимостью р-типа; защитную пленку, покрывающую и заполняющую поры указанной основы из графитовой фольги кроме части наконечника и вывода, при этом указанная защитная пленка имеет проводимость р-типа и содержит проводящий композиционный материал, выполненный из проводящего углеродного порошка и органического полимера; и изолирующий полимерный материал, покрывающий часть наконечника указанной основы токосъемника, при этом указанная защитная пленка обеспечивает высокое ионное сопротивление для предотвращения переноса ионов электролита в объем указанного токосъемника во время зарядки и разрядки конденсатора.

14. Токосъемник по п.13, в котором указанная графитовая фольга выполнена из графитового порошка, который устойчив в водном сернокислотном электролите.

15. Токосъемник по п.13, в котором указанный проводящий органический полимер выбран из группы, состоящей из: перхлорвинила, хлорсульфированного полиэтилена и фторсодержащих полимеров.

16. Токосъемник по п.13, в котором указанный проводящий композиционный материал дополнительно включает один или более материалов, выбранных из группы, состоящей из: пластификатора(ов), растворителя(ей), диспергатора и смачивающего агента(ов).

17. Токосъемник по п.13, в котором указанный углеродный порошок указанной защитной пленки имеет размер частиц, который меньше или равен примерно 500 нм.

18. Токосъемник по п.13, в котором толщина указанной защитной пленки составляет около 5-15 мкм.

19. Токосъемник по п.13, в котором толщина указанного изолирующего полимерного материала составляет около 15-40 мкм.

20. Токосъемник по п.13, в котором удельное электрическое сопротивление указанной защитной пленки составляет меньше 5,1 Ом·см.

21. Способ изготовления токосъемника для использования в электрохимическом конденсаторе с двойным электрическим слоем, имеющем сернокислотный электролит, содержащий стадии, согласно которым: вырезают основу токосъемника из графитовой фольги с проводимостью р-типа; готовят пасту проводящего композита на основе проводящего углеродного порошка и органического полимера для получения защитной пленки с проводимостью р-типа; помещают определенное количество упомянутой пасты в ванну;

погружают по меньшей мере часть указанной основы из графитовой фольги в

указанную пасту проводящего композита и затем герметично закрывают указанную ванну на определенный период времени;

5 медленно снижают уровень указанной пасты проводящего композита в упомянутой ванне так, что защитная пленка, по существу, равномерной толщины вырастает на контактирующей части указанной основы из графитовой фольги; извлекают упомянутый токосъемник из упомянутой ванны; сушат на воздухе указанный токосъемник в течение определенного периода времени; и после сушки на воздухе подвергают указанный токосъемник термической обработке при повышенной  
10 температуре в течение определенного периода времени, при этом указанная защитная пленка обеспечивает высокое ионное сопротивление для предотвращения переноса ионов электролита в объем указанного токосъемника во время зарядки и разрядки конденсатора.

15 22. Способ по п.21, в котором указанную основу токосъемника опускают в упомянутую ванну так, что почти всю основу токосъемника, кроме части наконечника и вывода, приводят в контакт с указанной пастой проводящего материала.

20 23. Способ по п.21, дополнительно содержащий нанесение покрытия из изолирующего полимерного материала на часть наконечника основы токосъемника.

24. Способ по п.21, в котором уровень пасты проводящего композита в ванне снижают со скоростью около 0,5-1,5 см/мин.

25

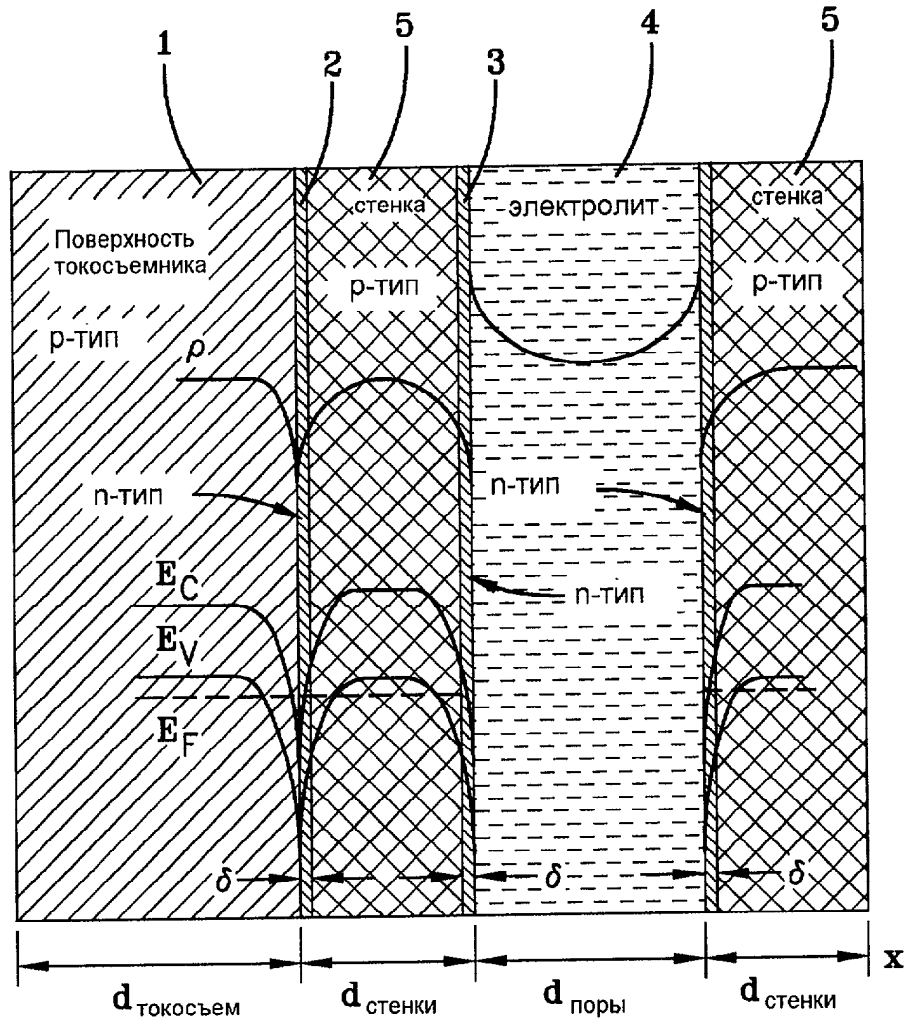
30

35

40

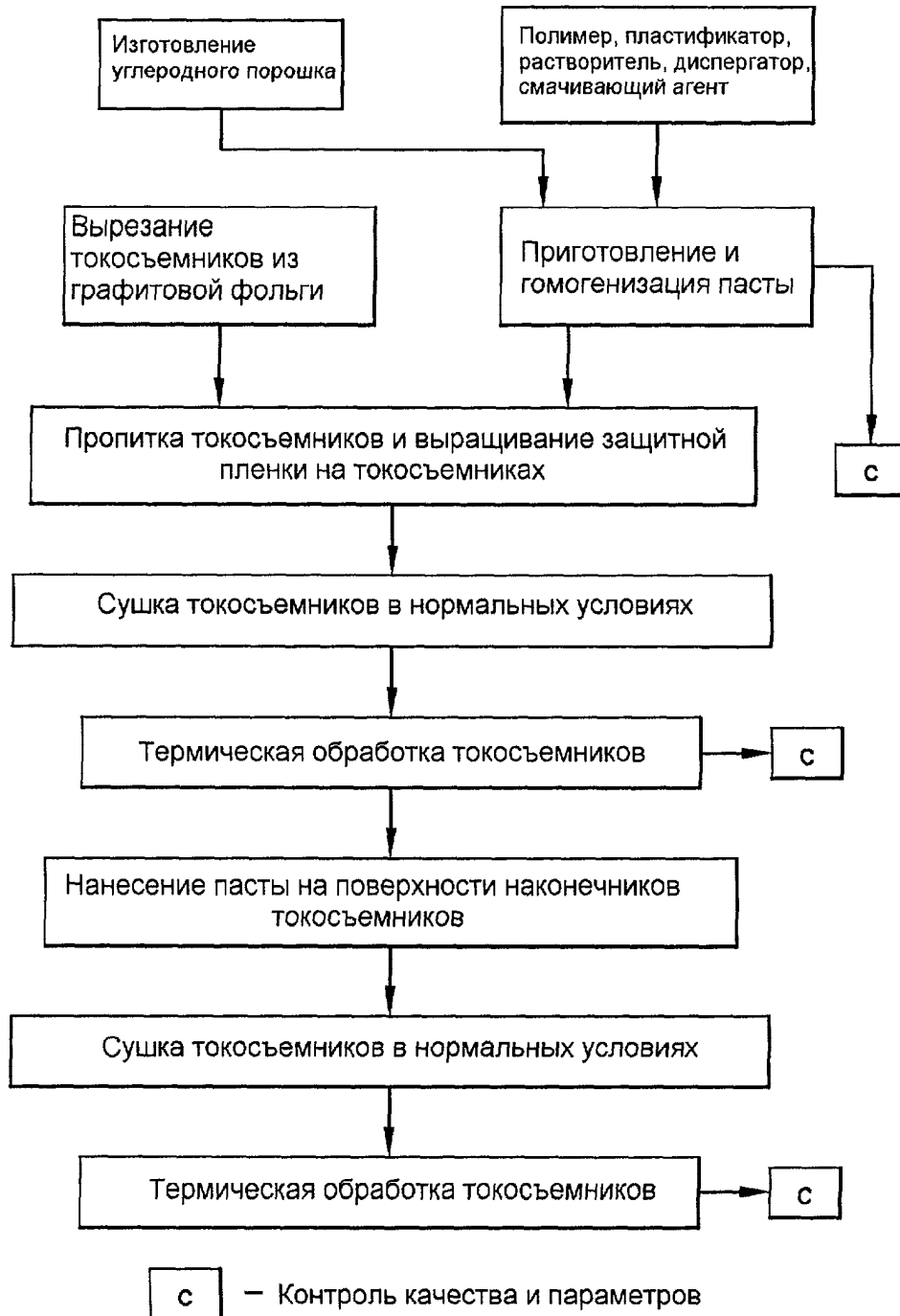
45

50

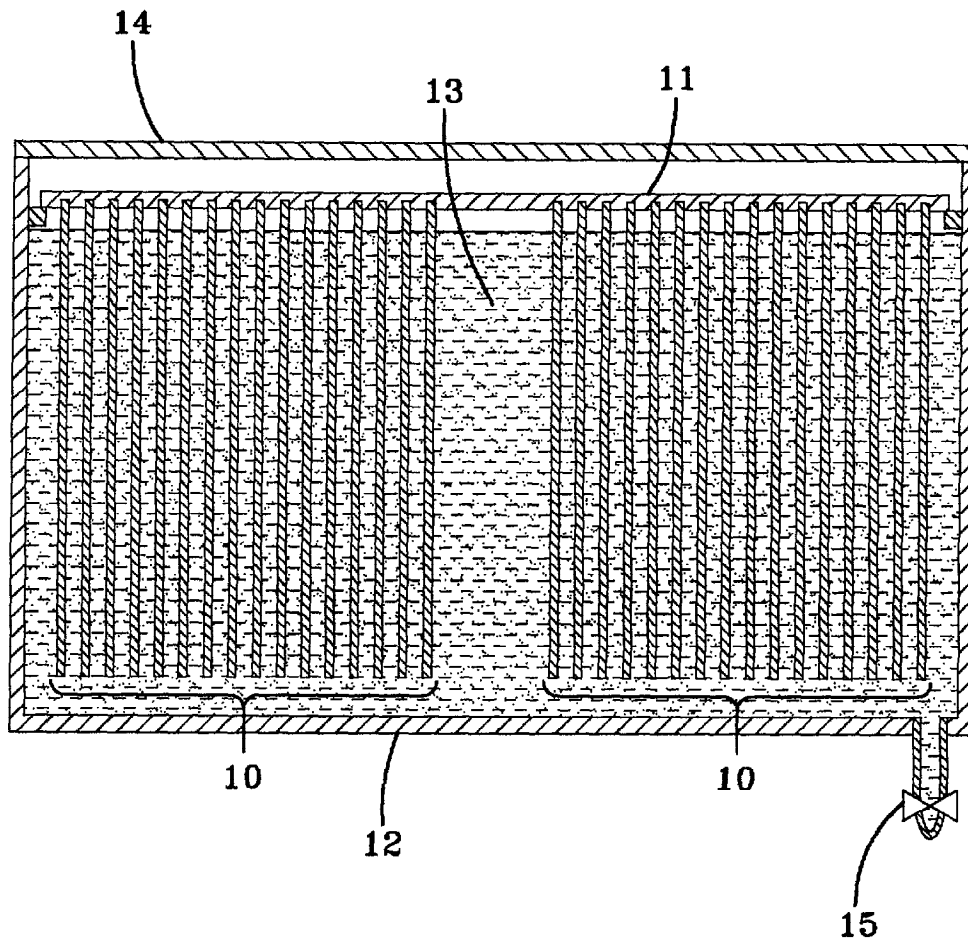


Фиг. 1

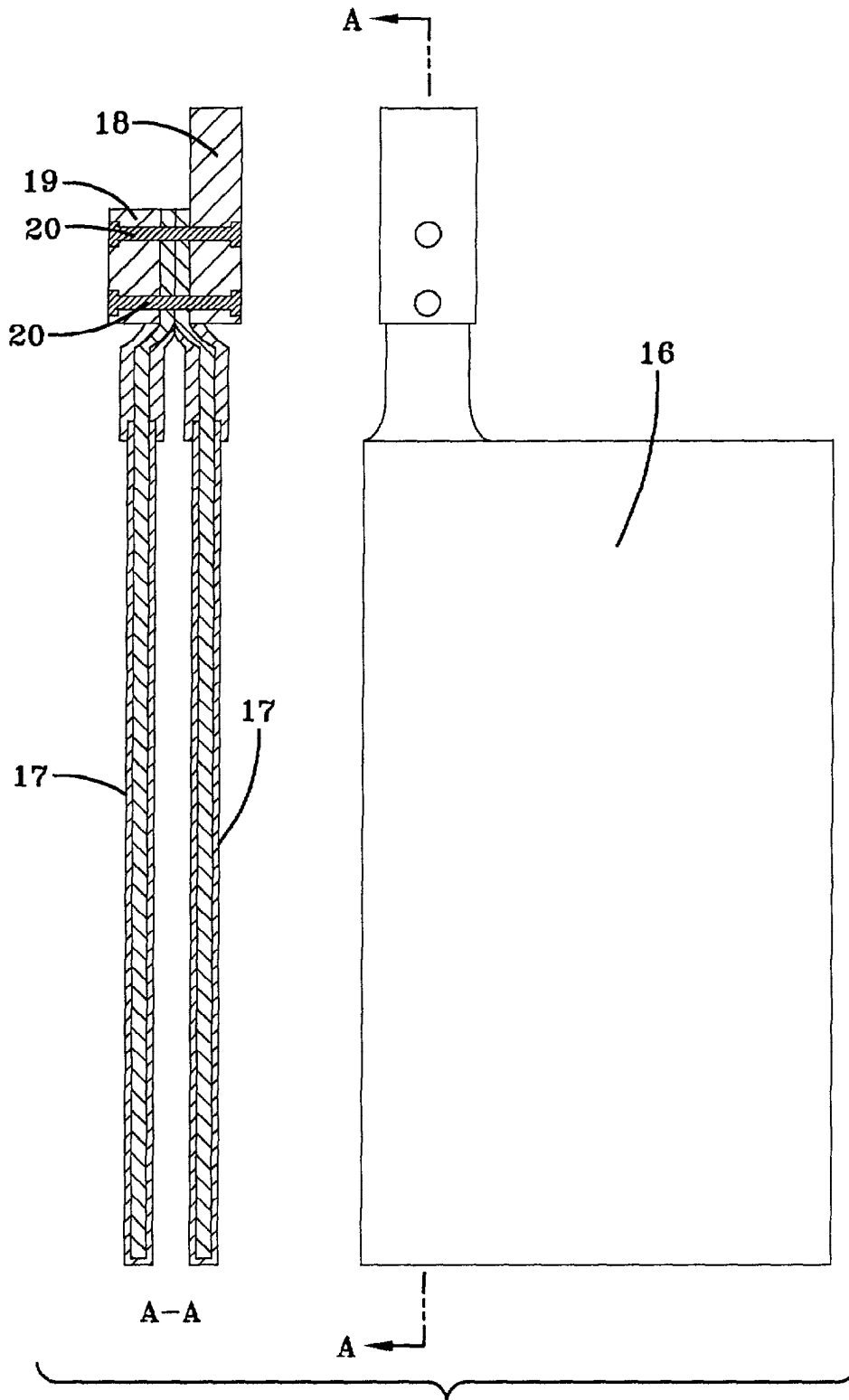
## Базовая технология изготовления токосъемников из графитовой фольги с защитной пленкой



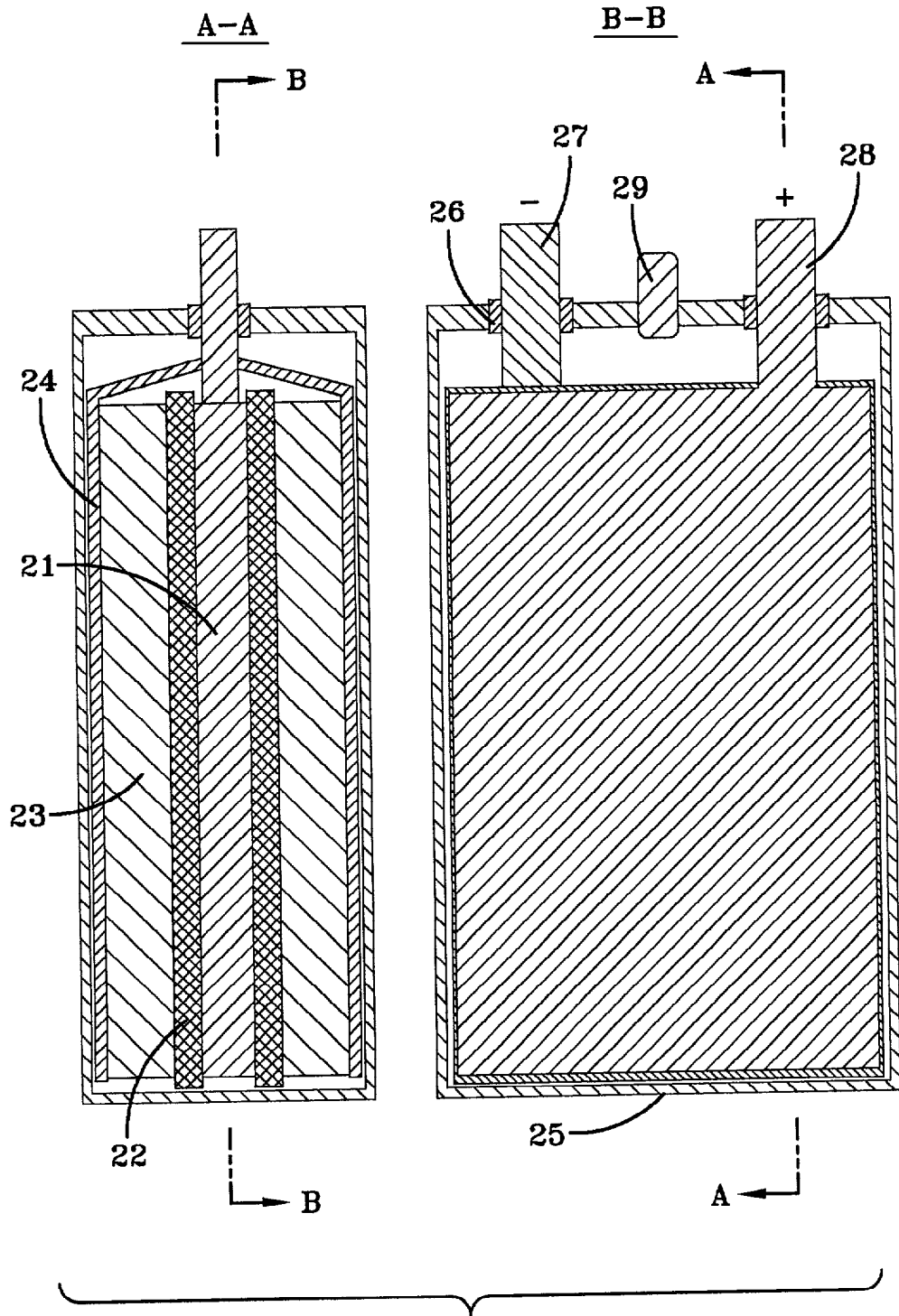
Фиг. 3



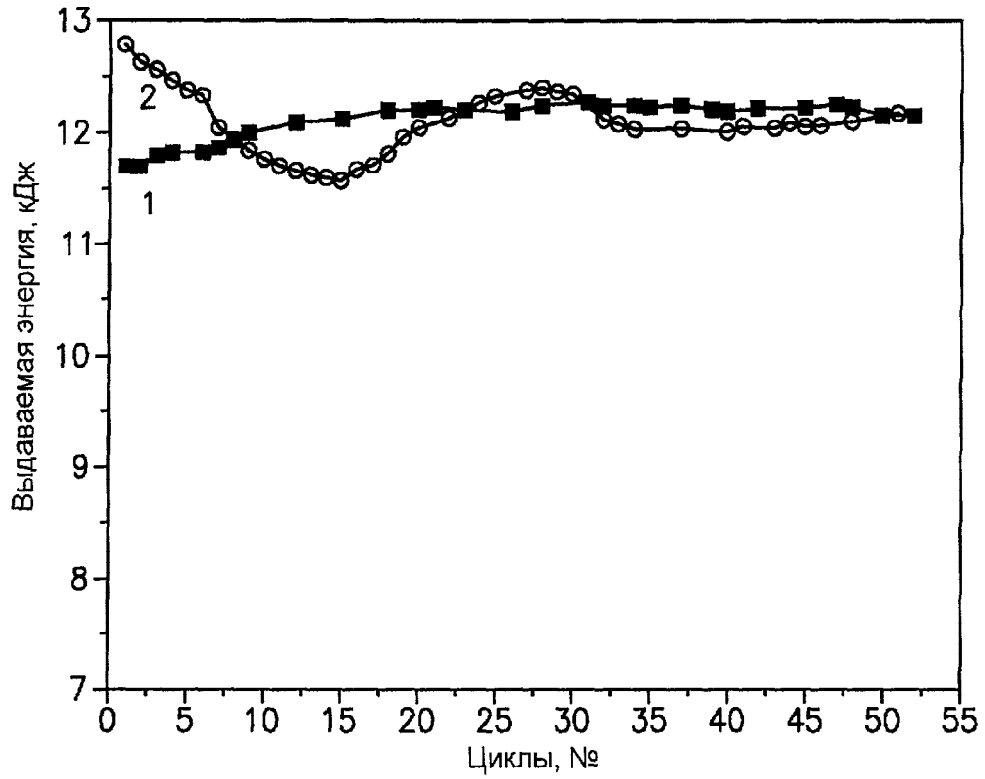
Фиг. 4



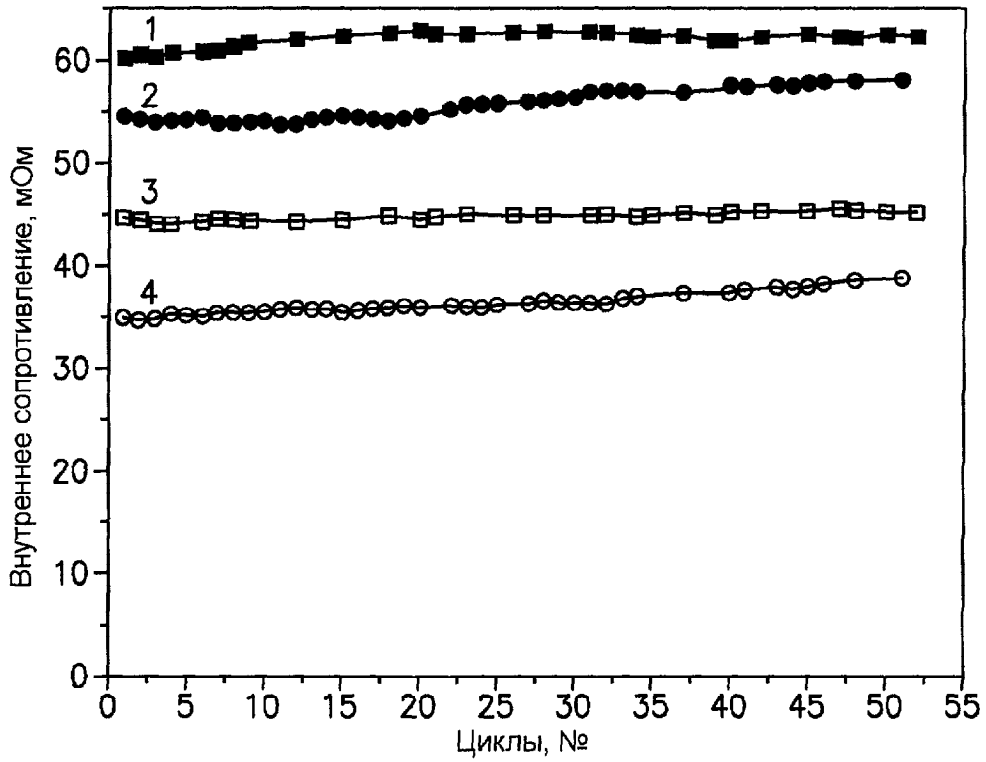
Фиг. 5



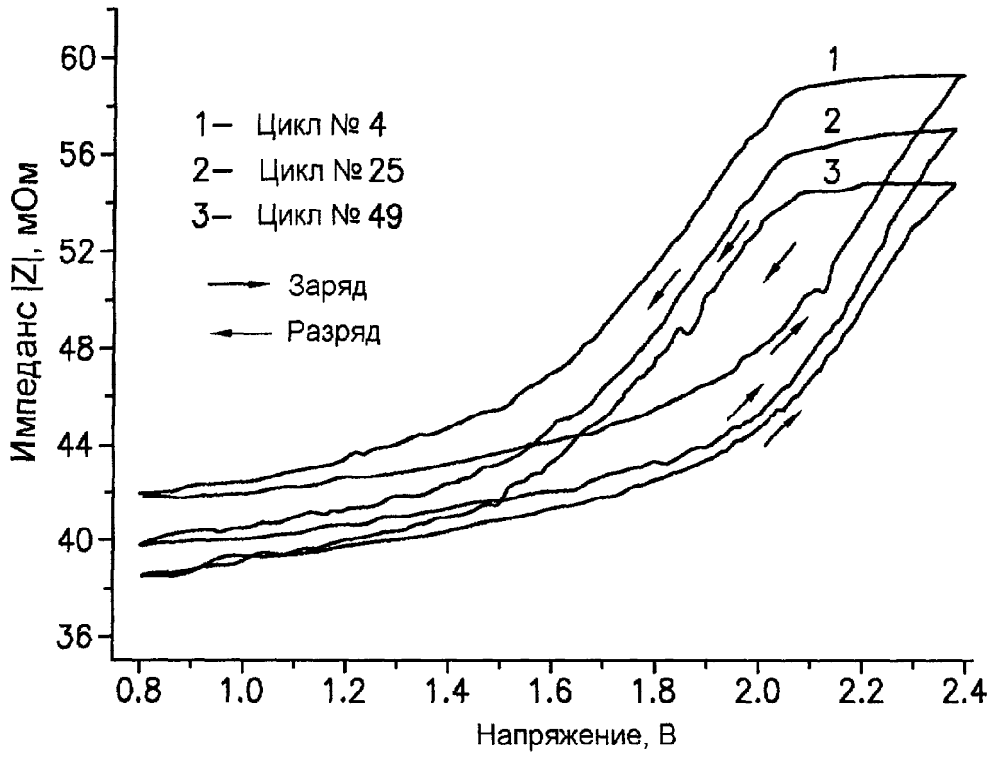
Фиг. 6



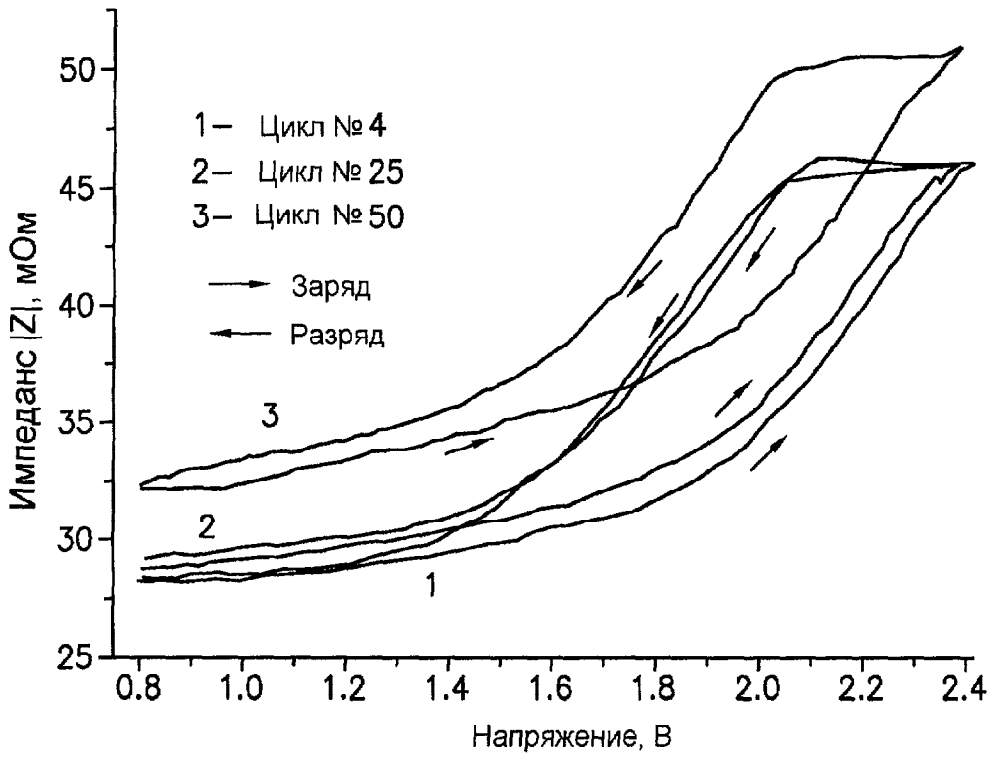
Фиг. 7



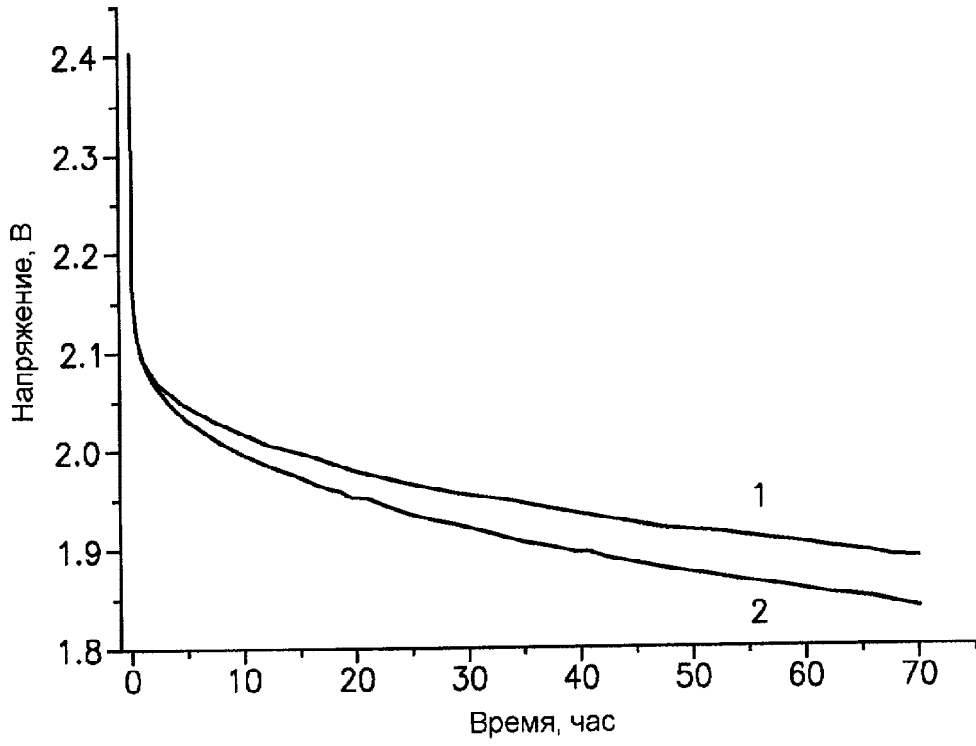
Фиг. 8



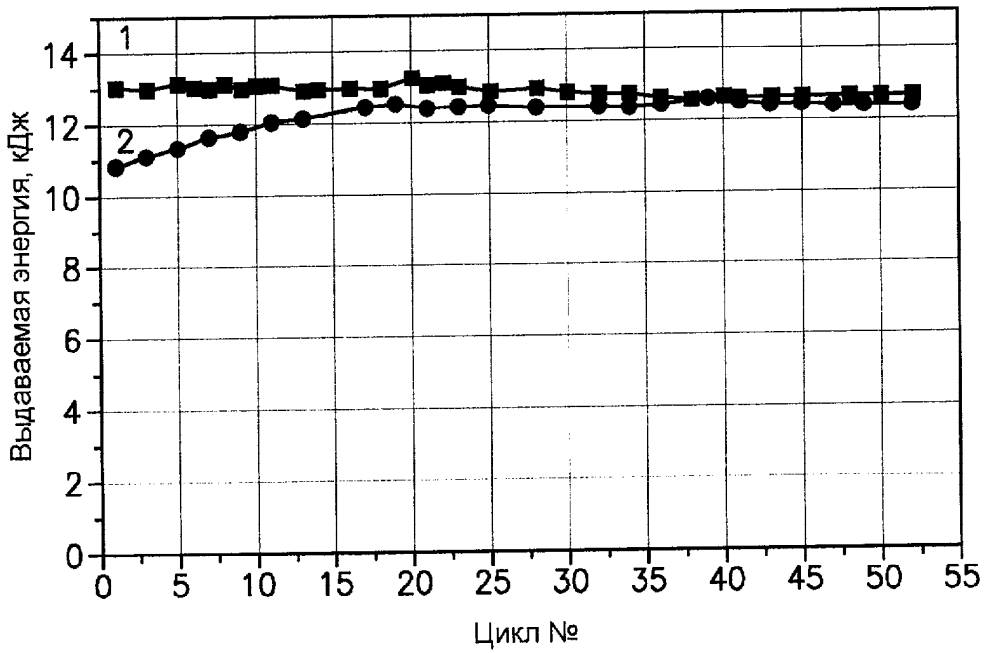
Фиг. 9А



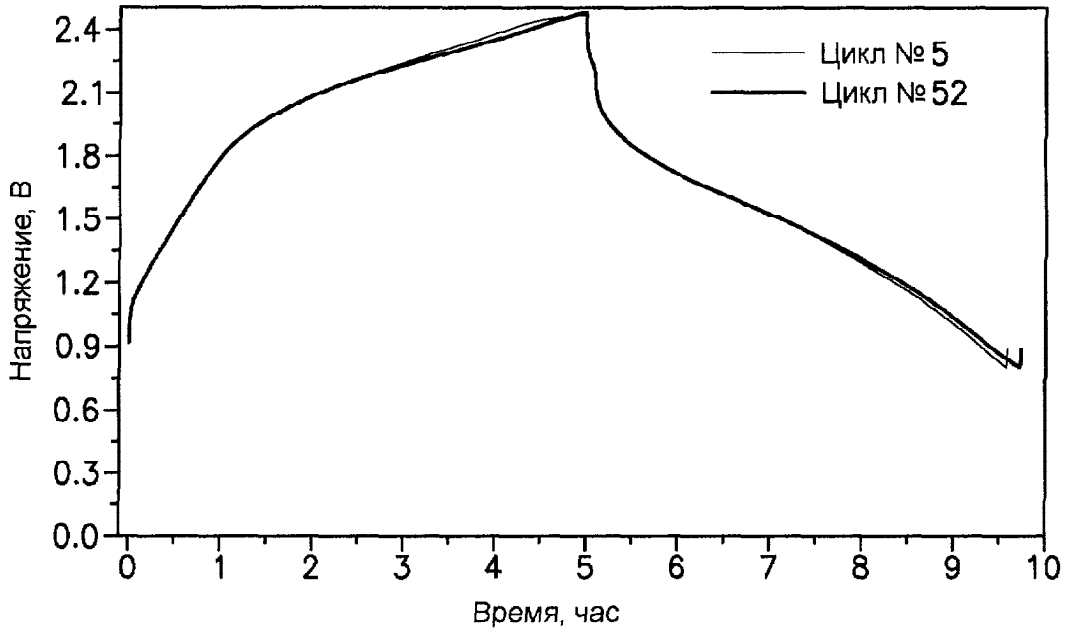
Фиг. 9В



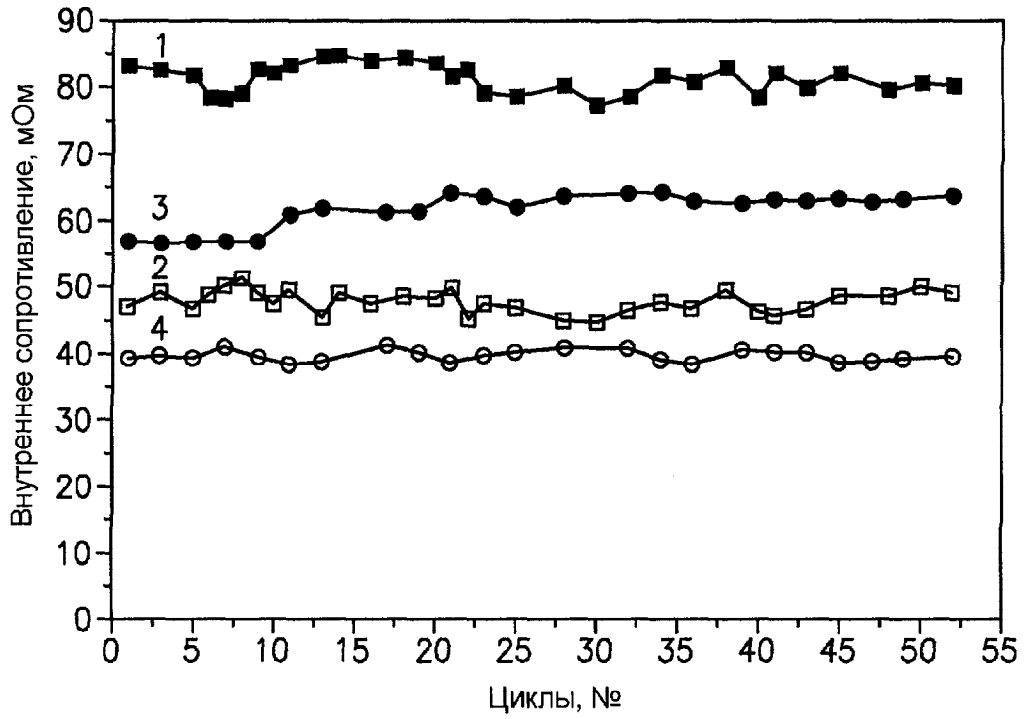
Фиг. 10



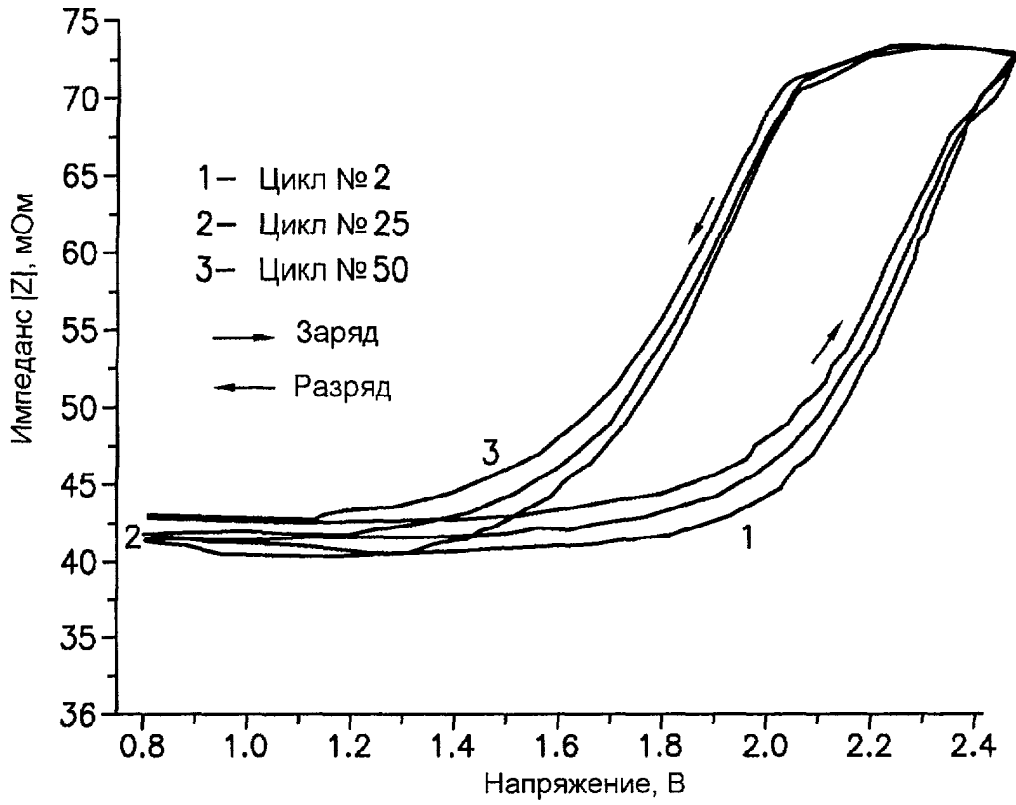
Фиг. 11



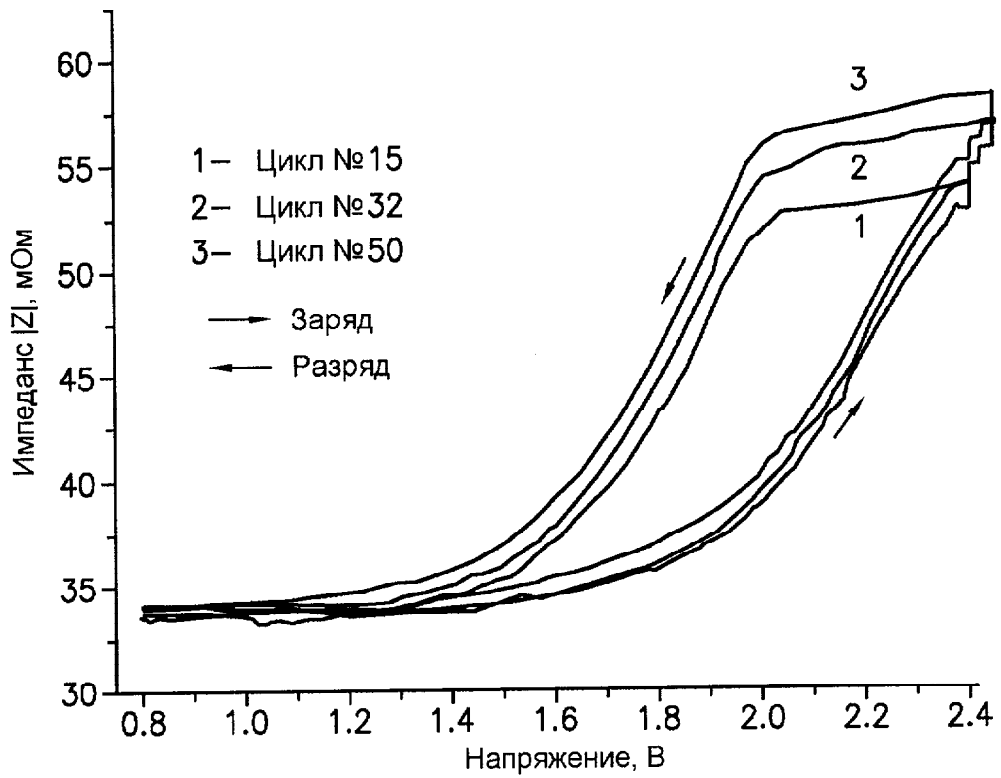
Фиг. 12



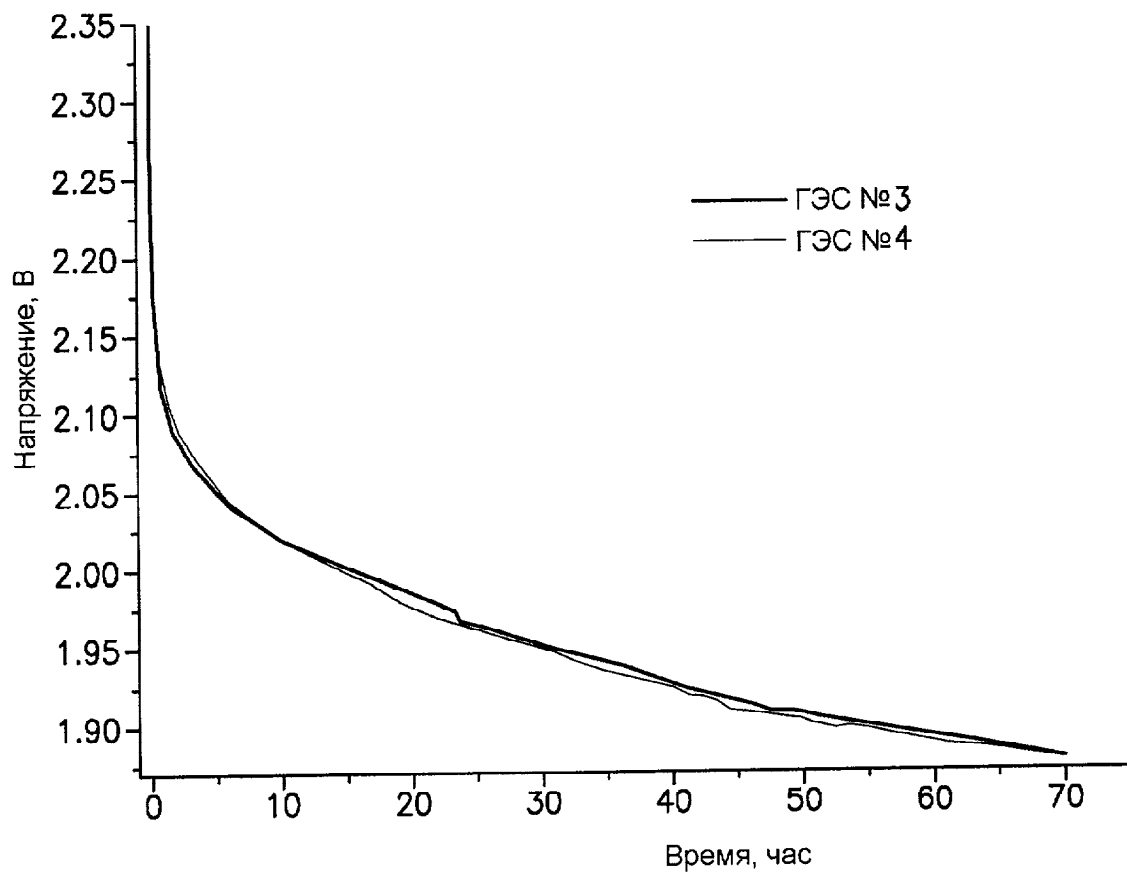
Фиг. 13



Фиг. 14А



Фиг. 14В



Фиг. 15

ГЭС	Параметры						
	Масса сухих углеродных пластин (г)	$Q_{ch}$ (А·ч)	$E_{ch}$ (кДж)	$Q_d$ (А·ч)	$E_d$ (кДж)	$Q_{res}$ (А·ч)	$E_{res}$ (кДж)
№1	21.6	2.45	17.4	2.34	12.2	2.00	9.43
№2	21.6	2.41	17.1	2.28	11.9	1.86	8.60
№3	22.3	2.75	20.4	2.45	12.6	2.15	9.91
№4	22.6	3.00	22.46	2.40	12.31	2.12	9.94

Фиг. 16