

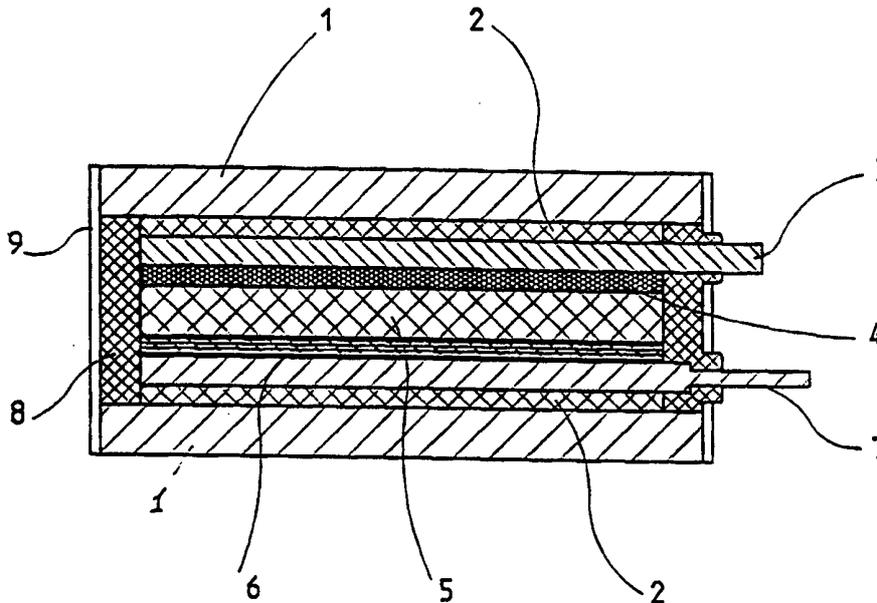


МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ
С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

<p>(51) Международная классификация изобретения⁶: H01G 9/155</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Номер международной публикации: WO 99/31688 (43) Дата международной публикации: 24 июня 1999 (24.06.99)</p>
<p>(21) Номер международной заявки: PCT/RU97/00411 (22) Дата международной подачи: 18 декабря 1997 (18.12.97) (71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме US): ANTADES HIGH TECH S.A. [CL/CL]; Nueva Los Leones 0243, Oficina 22, Providencia, Santiago de Chile (CL). (72) Изобретатели; и (75) Изобретатели / Заявители (только для US): ВАСЕЧКИН Владимир Иванович [RU/RU]; 141070 Московская обл., Королёв, пр. Королёва, д. 2а, кв. 130 (RU) [VASECHKIN, Vladimir Ivanovich, Korolev (RU)]. ВОЛЬФКОВИЧ Юрий Миронович [RU/RU]; 123481 Москва, ул. Фомичёвой, д. 3, кв. 19 (RU) [VOLFKOVICH, Jury Mironovich, Moscow (RU)]. ШМАТКО Павел Андреевич [RU/RU]; 141070 Московская обл., Королёв, ул. Космонавтов, д. 8а, кв. 17 (RU) [SHMATKO, Pavel Andreevich, Korolev (RU)]. АШМАРИН Евгений Александрович [RU/RU]; 141070 Московская обл., Королёв, ул. Гагарина, д.</p>		<p>34а, кв. 47 (RU) [ASHMARIN, Evgeny Alexandrovich, Korolev (RU)]. БАСКАКОВ Андрей Викторович [RU/RU]; 141200 Московская обл., Фрязино, ул. Ленина, д. 21, кв. 45 (RU) [BASKAKOV, Andrei Viktorovich, Fryazino (RU)]. БУЛЬДЯЕВ Александр Фёдорович [RU/RU]; 141100 Московская обл., Щёлково, ул. Пустовская, д. 8, кв. 7 (RU) [BULDYAEV, Alexandr Fedorovich, Schelkovo (RU)]. ДАШКО Олег Григорьевич [-/RU]; 141070 Московская обл., Королёв, ул. 50 лет ВЛКСМ, д. 2а, кв. 135 (RU) [DASHKO, Oleg Grigorievich, Korolev (RU)]. (74) Агент: ГОУЛИНГ, СТРАТИ И ХЕНДЕРСОН; 103104 Москва, Б.Палашевский пер., д. 3, офис 2, Дементьев В. (RU) [GOWLING, STRATHY AND HENDERSON, Moscow, (RU)]. (81) Указанные государства: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NO, PL, RU, SK, UA, US, европейский патент (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Опубликована С отчётом о международном поиске.</p>

(54) Title: CAPACITOR WITH DUAL ELECTRIC LAYER

(54) Название изобретения: КОНДЕНСАТОР С ДВОЙНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СЛОЕМ



(57) Abstract

The present invention relates to a capacitor with a dual electric layer, wherein one electrode of said capacitor is made of a carbon-based porous material while the other electrode is made of a material containing lead sulphate. The capacitor of the present invention exhibits improved specific characteristics and has a lower cost.

(57) Реферат

Конденсатор с двойным электрическим слоем, у которого один из электродов выполнен из пористого углеродного материала, а другой электрод из материала, содержащего сульфат свинца.

Описываемый конденсатор имеет улучшенные удельные характеристики и меньшую стоимость.

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

AL	Албания	GE	Грузия	MR	Мавритания
AM	Армения	GH	Гана	MW	Малави
AT	Австрия	GN	Гвинея	MX	Мексика
AU	Австралия	GR	Греция	NE	Нигер
AZ	Азербайджан	HU	Венгрия	NL	Нидерланды
BA	Босния и Герцеговина	IE	Ирландия	NO	Норвегия
BB	Барбадос	IL	Израиль	NZ	Новая Зеландия
BE	Бельгия	IS	Исландия	PL	Польша
BF	Буркина-Фасо	IT	Италия	PT	Португалия
BG	Болгария	JP	Япония	RO	Румыния
BJ	Бенин	KE	Кения	RU	Российская Федерация
BR	Бразилия	KG	Киргизстан	SD	Судан
BY	Беларусь	KP	Корейская Народно-Демократическая Республика	SE	Швеция
CA	Канада	KR	Республика Корея	SG	Сингапур
CF	Центрально-Африканская Республика	KZ	Казахстан	SI	Словения
CG	Конго	LC	Сент-Люсия	SK	Словакия
CH	Швейцария	LI	Лихтенштейн	SN	Сенегал
CI	Кот-д'Ивуар	LK	Шри-Ланка	SZ	Свазиленд
CM	Камерун	LR	Либерия	TD	Чад
CN	Китай	LS	Лесото	TG	Того
CU	Куба	LT	Литва	TJ	Таджикистан
CZ	Чешская Республика	LU	Люксембург	TM	Туркменистан
DE	Германия	LV	Латвия	TR	Турция
DK	Дания	MC	Монако	TT	Тринидад и Тобаго
EE	Эстония	MD	Республика Молдова	UA	Украина
ES	Испания	MG	Мадагаскар	UG	Уганда
FI	Финляндия	MK	Бывшая югославская Республика Македония	US	Соединённые Штаты Америки
FR	Франция	ML	Мали	UZ	Узбекистан
GA	Габон	MN	Монголия	VN	Вьетнам
GB	Великобритания			YU	Югославия
				ZW	Зимбабве

недостатком этих конденсаторов является довольно низкая удельная энергия - не более 3 Втч/л. Причем максимальные значения удельной энергии имеют место для двойнослойных конденсаторов с неводными электролитами, для которых максимальные значения напряжения равны 3 - 3,5 В. Однако такие конденсаторы позволяют реализовывать очень маленькие значения разрядного и зарядного токов вследствие очень низких значений удельной электропроводности неводных электролитов. Для двойнослойных конденсаторов с водными электролитами, имеющими максимальные значения напряжения ~ 0,8 В, достигаются еще меньшие значения удельной энергии - 0,5 - 2 Втч/л. При нахождении же в заряженном состоянии таких двойнослойных конденсаторов значительное время (а это время часто бывает довольно большим) при величинах напряжения больших, чем 0,8 В, происходит заметное окисление положительного углеродного электрода.

Наиболее близким к заявляемому изобретению по технической сущности и достигаемому эффекту является конденсатор с ДЭС [Заявка WO 97/07518 от 27.02.97 г.], имеющий поляризуемый электрод, выполненный из волокнистого углеродного материала и неполяризуемый, выполненный из оксида никеля. В качестве электролита используется водный раствор карбоната или гидроксида щелочного металла. Такой конденсатор дает значительно большее по сравнению с двойнослойным конденсатором с двумя поляризуемыми электродами значение удельной энергии (максимально - 45 Дж/см³ или 12,5 Втч/л) и максимальное напряжение 1,4 В.

Однако, данный конденсатор имеет ряд недостатков, таких как недостаточно высокая удельная энергия и высокая стоимость, обусловленная использованием больших количеств оксида никеля.

Раскрытие сущности изобретения

Задачей изобретения является создание конденсатора с ДЭС с увеличенной удельной энергией.

Другой задачей является снижение стоимости изготовления конденсатора..

Решение этих задач достигается описываемым далее изобретением, сущность которого заключается в выполнении в конденсаторе поляризуемого электрода из пористого углеродного материала, а неполяризуемого электрода из материала, включающего в качестве активного компонента сульфат свинца, а также в использовании в качестве электролита водного раствора, содержащего серную кислоту.

Предпочтительно, чтобы конденсатор включал в себя токоотвод, имеющий защитный слой, выполненный из графитовой фольги, припитанной кислотостойким полимером.

Целесообразно, чтобы конденсатор содержал два поляризуемых электрода, один неполяризуемый электрод и два сепаратора, расположенные в следующей последовательности: первый поляризуемый электрод / первый сепаратор / неполяризуемый электрод / второй сепаратор / второй поляризуемый электрод; причем оба отрицательных электрода накоротко замкнуты между собой. При таком расположении электродов и сепараторов удельная емкость поляризуемого (отрицательного) электрода существенно меньше, чем у неполяризуемого (положительного) электрода, поэтому суммарная толщина отрицательного электрода значительно больше, чем у положительного электрода. Вследствие этого предлагаемое здесь разбиение одного отрицательного электрода на два электрода половинной толщины обеспечивает практически двукратное уменьшение омических потерь энергии при достаточно больших плотностях тока.

Целесообразно, чтобы в состав материала одного или всех электродов вводился дисперсный полимерный материал, например, политетрафторэтилен или полиэтилен. Это, во-первых, позволяет изготавливать отрицательный электрод не только из волокнистого углеродного материала (например, углеродной ткани, как в известном конденсаторе (заявка WO 97/07518), но и на основе углеродных порошков с использованием полимерного связующего. Последний электрод является значительно более дешевым. Во-вторых, использование полимерного связующего позволяет повысить прочность как отрицательного, так и положительного (сульфатносвинцового) электродов.

Целесообразно, чтобы один конденсатор или батарея конденсаторных элементов были сжаты между силовыми крышками корпуса. Это, во-первых, обеспечивает существенное снижение внутреннего сопротивления конденсатора, особенно при использовании отрицательных электродов из углеродной ткани или войлока, и, во-вторых, предотвращает осыпание активной массы положительного электрода, которое служит одной из основных причин, ограничивающих циклируемость конденсаторов с ДЭС, выполненных согласно WO 97/07518. Благодаря указанным техническим решениям удается существенно повысить удельную энергию и уменьшить стоимость конденсаторов. Увеличение удельной энергии обеспечивается за счет повышения начального разрядного напряжения до 2,0 В, за счет увеличения электропроводности сернокислотного электролита по сравнению со щелочным в 1,5 раза. Стоимость конденсатора с ДЭС, выполненного в соответствии с данным изобретением, уменьшается за счет использования электрода из сульфата свинца, который значительно дешевле оксида никеля.

Применение в качестве активного материала положительного электрода сульфата свинца обеспечивает возможность использования в качестве электролита разбавленной серной кислоты, что существенно облегчает сборку данных конденсаторов с ДЭС.

20

Краткое описание чертежей.

На фиг. 1 изображен конденсатор, выполненный в соответствии с настоящим изобретением.

На фиг. 2 представлены зависимости напряжения и потенциалов электродов от времени разряда.

На фиг. 3 изображена схема батареи конденсаторов, собранной из элементов, выполненных в соответствии с настоящим изобретением.

Позициями на фигурах обозначены:

1 - силовая крышка корпуса конденсатора; 2 - изолятор, препятствующий электрическому замыканию электродов конденсатора; 3 - металлический

токоотвод; 4 – защитный слой токоотвода, выполненный из графитовой фольги; 5 - отрицательный поляризуемый углеродный пористый электрод; 6 -- электрононепроводящий сепаратор; 7 – положительный электрод; 8 – кислотостойкий герметик; 9 – силовые стенки корпуса.

5

Пример 1.

10 Был изготовлен в соответствии с настоящим изобретением конденсатор с двойным электрическим слоем (фиг.1), состоящий из отрицательного электрода (5) в виде 16 слоев активированной углеродной ткани типа "Вискумак" с удельной поверхностью $1200 \text{ м}^2/\text{г}$ и с толщиной каждого слоя в 300 мкм; положительного электрода толщиной 2 мм (7) с активной массой, содержащей сульфат свинца, впрессованной в решетку из сплава, содержащего 95% свинца
15 и 5% сурьмы; пористого сепаратора (6) марки ФПП-20СА, изготовленного из перхлорвинила с суммарной толщиной 120 мкм; токоотводов (3 и 4) и элементов корпуса (1,9), изготовленных из листовой стали толщиной: крышки – 3мм, силовые боковины – 0.3 мм; неэлектропроводного герметика (8).

20 Пористые отрицательный и положительный электроды и пористый сепаратор пропитаны электролитом - водным раствором серной кислоты плотностью $1.05 \text{ г}/\text{см}^3$. Защитный слой токоотвода (4) выполнен из пропитанной кислотостойким полимером графитовой фольги толщиной 0.3 мм, которая приклеена в нескольких точках к металлическому электроду токоотвода. Оба электрода выполнены в форме пластин с размерами 123 x 143 мм. Комплект из электродов
25 и сепаратора был подвергнут обжатию давлением равным $10 \text{ кг}/\text{см}^2$.

На фиг. 2 изображены зависимости напряжения (U_c) и потенциалов положительного (E_a) и отрицательного (E_k) электродов (относительно водородного электрода в том же растворе) от времени разряда t . Эти разрядные кривые измерены при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и токе 10 А.

30 Полученные указанные зависимости позволяют сделать следующие выводы:

1) Потенциал положительного электрода очень мало уменьшается в процессе разряда.

2) Потенциал отрицательного электрода почти по линейному закону возрастает в процессе разряда вплоть до $E \sim 1,0$ В.

5 3) В результате разрядная кривая в интервале напряжений, меньших 1,8 В, имеет вид, близкий к линейному, свойственный конденсаторам.

4) Максимальное значение напряжения (U_{\max}) приблизительно равно 2 В.

Поскольку при потенциалах, больших 1 В, углеродные электроды окисляются с заметной скоростью, то минимальное разрядное напряжение U_{\min} 10 получается для условия $(E_{\text{ок}})_{\max} = 1$ В. Из фиг. 2 видно, что для данного конденсатора получается $U_{\min} = 0,7$ В.

В результате испытаний были получены следующие характеристики: удельная энергия - 53,4 Втч/л, количество полученных зарядно-разрядных циклов - 6500 (после этого испытания продолжались).

15

Пример 2.

Была изготовлена батарея конденсаторов с ДЭС, состоящая из семи соединенных последовательно одинаковых единичных конденсаторов, 20 выполненных согласно данному изобретению, и сжатых друг с другом между силовыми крышками корпуса и несущими боковинами. На фиг. 3 изображена схема такой батареи конденсаторов. Каждый элементарный конденсатор состоит из двух одинаковых отрицательных электродов и расположенного между ними одного положительного электрода. Положительный электрод вложен в конверт 25 из сепаратора. Оба отрицательных электрода электрически замкнуты между собой посредством внешней коммутации. Внешние габариты всей сборки: 130x150x64.4 мм. Отрицательный электрод изготовлен путем прессования и спекания шихты, состоящей из 8 мас.% порошкообразного полиэтилена и 92 мас.% активированного углеродного порошка марки АГ-3 с удельной поверхностью 30 1100 м²/г. Толщина этого электрода 3 мм. Положительный электрод состоит из решетки, выполненной из сплава, содержащего 95% свинца и 5%

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Конденсатор с двойным электрическим слоем, отличающийся тем, что он включает в себя:

5 по меньшей мере один поляризуемый электрод, причем этот электрод выполнен из пористого углеродного материала,

неполяризуемый электрод, причем этот электрод выполнен из материала, содержащего сульфат свинца и

электролит в виде водного раствора, содержащего серную кислоту.

10

2. Конденсатор по пункту 1, отличающийся тем, что он включает в себя токоотвод, имеющий защитный слой, выполненный из графитовой фольги, пропитанной кислотостойким полимером.

15 3. Конденсатор по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что он содержит два поляризуемых электрода, один неполяризуемый электрод и два сепаратора, расположенные в следующей последовательности: первый поляризуемый электрод - первый сепаратор - неполяризуемый электрод - второй сепаратор - второй поляризуемый электрод, причем оба поляризуемых
20 электрода накоротко замкнуты между собой.

4. Конденсатор по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что в состав материала по меньшей мере одного электрода введен дисперсный полимерный материал, например, политетрафторэтилен или
25 полиэтилен.

5. Конденсатор по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что он подвергнут обжатию.

30

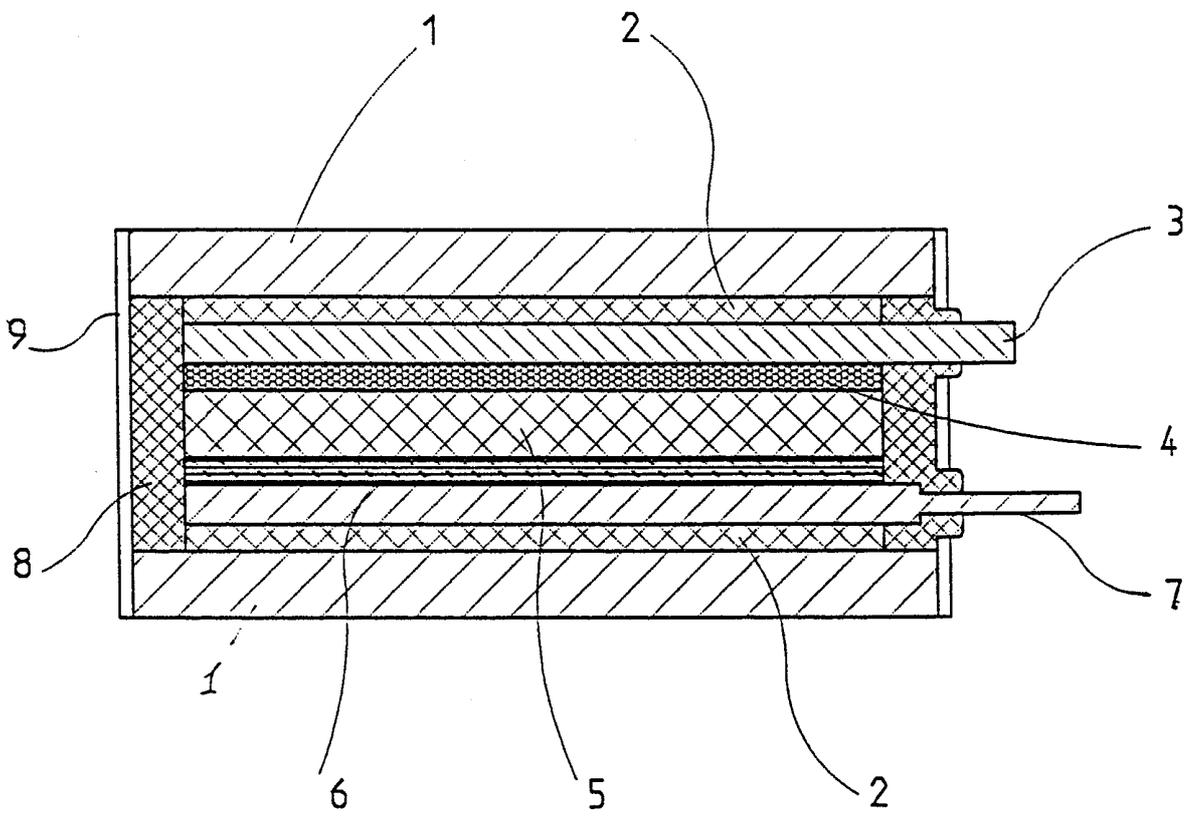


FIG. 1

2/3

КОНДЕНСАТОР 123*143, РАЗРЯД

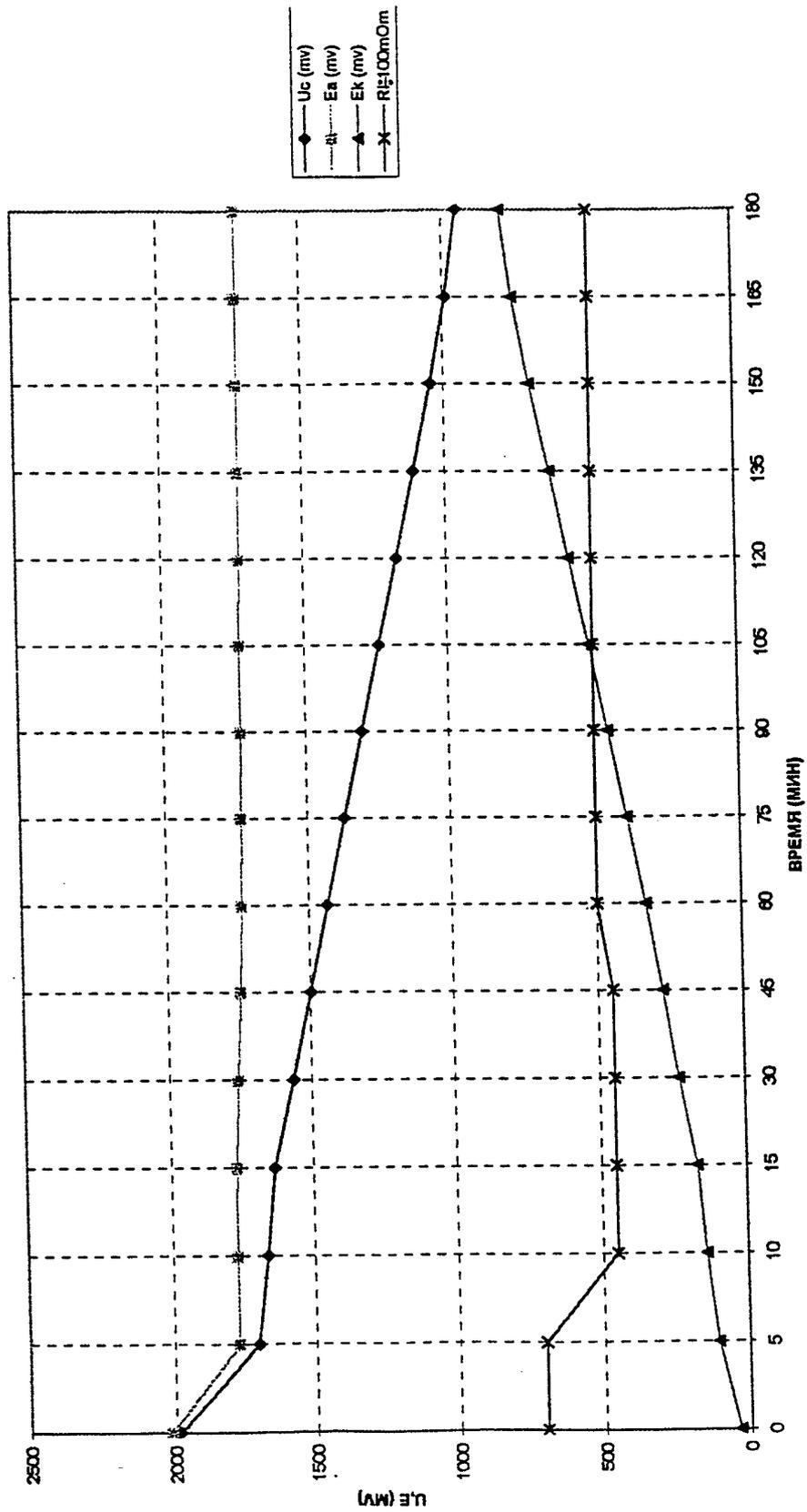


FIG. 2

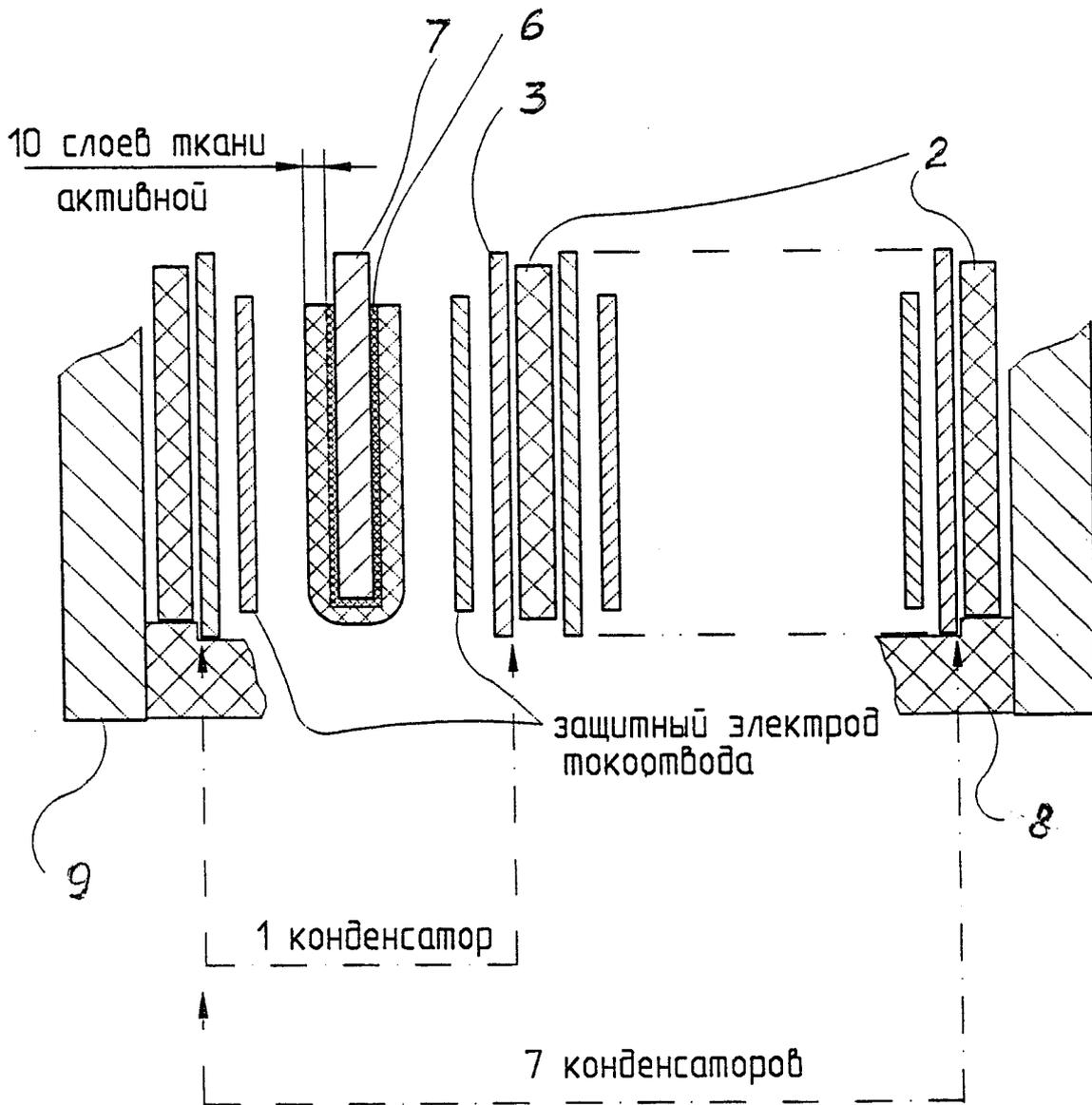


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 97/00411

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER ⁶ :

IPC 6: H01G 9/155

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6: H01G 9/00 - H01G 9/28, H01M 4/80, 4/86, 4/96

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 92/12521 A1 (NAUCHNO-PROIZVODSTVENNOE OBIEDINENIE "KVANT"), 23 July 1992 (23.07.92)	1-2,5
A	US 4674010 A (SHELL OIL COMPANY) 16 June 1987 (16.06.87)	1
A	SU 809420 A (SHKODA G.M. et al.) 28 February 1981 (28.02.81)	1
A	DE 3802712 A1 (MURATA MFG. CO., LTD.) 11 August 1988 (11.08.88)	1-2
A	SU 603353 A ("ACHESON INDASTRIZ INK.") 16 March 1978 (16.03.78)	1,4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 June 1998 (05.06.98)

Date of mailing of the international search report
01 July 1998 (01.07.98)

Name and mailing address of the ISA/
RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 97/00411

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: H01G 9/155 Согласно международной патентной классификации (МПК-6)		
В. ОБЛАСТИ ПОИСКА: Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-6: H01G 9/00 - H01G 9/28, H01M 4/80, 4/86, 4/96		
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:		
Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, поисковые термины):		
С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ		
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	WO 92/12521 A1 (НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ "КВАНТ"), 23 июля 1992 (23.07.92)	1- 2, 5
A	US 4674010 A (SHELL OIL COMPANY) Jun. 16, 1987	1
A	SU 809420 A (ШКОДА Г.М. и др.) 28.02.81	1
A	DE 3802712 A1 (MURATA MFG. CO., LTD.) 11.08.88	1- 2
A	SU 603353 A ("АЧЕСОН ИНДАСТРИЗ ИНК.") 16.03.78	1, 4
<input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы С.		
<input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении		
* Особые категории ссылочных документов:		
"А"	документ, определяющий общий уровень техники	"Т" более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения
"Е"	более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее	"Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень
"О"	документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.	"У" документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории
"Р"	документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета	"&" документ, являющийся патентом-аналогом
Дата действительного завершения международного поиска	Дата отправки настоящего отчета о международном поиске	
05 июня 1998 (05.06.98)	01 июля 1998 (01.07.98)	
Наименование и адрес Международного поискового органа:	Уполномоченное лицо:	
Федеральный институт промышленной собственности Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1 Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА	В.Чернова	
	Телефон №: (095)240-5888	