



УКРАЇНА

(19) UA (11) 35648 (13) C2

(51) 7 H01G9/155

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту**(54) КОНДЕНСАТОР З ПОДВІЙНИМ ЕЛЕКТРИЧНИМ ШАРОМ ТА СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ЕЛЕКТРОДА ІЗ МАТЕРІАЛУ ПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЮ ДЛЯ КОНДЕНСАТОРА З ПОДВІЙНИМ ЕЛЕКТРИЧНИМ ШАРОМ**

(21) 98052492

(22) 02.02.1996

(24) 21.11.2000

(31) 95119733

(32) 30.11.1995

(33) RU

(86) PCT/EP96/00431, 02.02.1996

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Аварбц Роберт Густавович (RU), Вартанова Алла Владіленовна (RU), Гордєєв Сергей Константинович (RU), Жуков Сергей Германович (RU), Зеленов Борис Александрович (RU), Кравчик Александр Єфімович (RU), Кузнецов Віктор Петрович (RU), Кукуськіна Юлія Александровна (RU), Мазаєва Татьяна Васильєвна (RU), Панкіна Ольга Сергєєвна (RU), Соколов Васілій Васильєвич (RU)

(73) ДЕРЖАВНЕ УНІТАРНЕ ПІДПРИЄМСТВО "ЦЕНТРАЛЬНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ МАТЕРІАЛІВ" (RU)

(56) Заявка Японії № 1-165108, опубл. 1989.

(57) 1. Конденсатор з подвійним електричним шаром, який включає герметичний корпус, в якому розміщено, щонайменше, два електроди із матеріалу пористої структури на основі вуглецю, суттєво просочені електролітом та розділені пористим сепаратором з іонною провідністю, який **відрізняється** тим, що електроди виготовлені з матеріалу з пористістю, об'єм якої перевищує 55% об'єму електродного матеріалу, а частина пор, розмір яких менше 10 нм, становить 35-50% об'єму електродного матеріалу, при цьому вміст вуглецю у матеріалі перевищує 95 мас. %, а міцність електрода на стиснення перевищує 90 кг/см².2. Конденсатор за п. 1, який **відрізняється** тим, що вміст вуглецю у матеріалі перевищує 99 мас. %.3. Конденсатор за п. 1, який **відрізняється** тим, що об'єм пор становить 55-80%, переважно, 60-80% об'єму електродного матеріалу.4. Конденсатор за п. 1 або п. 2, який **відрізняється** тим, що герметичний корпус включає основу та кришку, які з'єднані діелектричною прокладкою.5. Конденсатор за п. 3, який **відрізняється** тим, що він містить еластичні прокладки, які оточують електроди по периферії.

6. Спосіб виготовлення електрода із матеріалу пористої структури на основі вуглецю, який вклю-

чає формування заготовки електрода із суміші електродного матеріалу і сполучного агента та термообробки заготовки, який **відрізняється** тим, що як електродний матеріал використовують порошок карбіду металу, а як сполучний агент - органічні сполучні агенти та вуглець, наприклад у вигляді сажі або продукту піролізу, після формування заготовку електрода просочують рідким металом у вакуумі при температурі, яка перевищує температуру плавлення металу, а термообробку просоченої заготовки здійснюють у газоподібному галогені, наприклад фторі чи хлорі при температурі 800-1200°C.7. Спосіб виготовлення електрода за п. 6, який **відрізняється** тим, що кількість сполучного агента становить 5-50 г на 100 г порошку карбіду металу.8. Спосіб виготовлення електрода за п. п. 6 або 7, який **відрізняється** тим, що просочування рідким матеріалом здійснюють при температурі, яка перевищує температуру плавлення металу не більше ніж на 300°C.9. Спосіб за п. п. 6-8, який **відрізняється** тим, що як карбід металу використовують карбіди, метал яких входить у групу, яка вміщує метали IV, V або VI груп Періодичної системи, або алюміній, або кремній.10. Спосіб за п. 9, який **відрізняється** тим, що заготовку електрода формують із порошку карбіду кремнію та сполучного агента шляхом хімічної термообробки.11. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що заготовку електрода формують із порошку карбіду кремнію та сполучного агента, використовуючи при цьому як сполучний агент або суміш, яка містить у собі 30-50 мас. % сажі, 5-10 мас. % фенолформальдегідної смоли та 40-60 мас. % етилового спирту, або продукт піролізу, при цьому кількість сполучного агента, переважно, знаходиться в інтервалі 5-50 г на 100 г порошку карбіду кремнію.12. Спосіб за п. 10 або п. 11, який **відрізняється** тим, що заготовку електрода формують хімічною термообробкою, яка включає стадію просочування заготовки електрода рідким кремнієм при температурі 1450°-1700°C у вакуумі та стадію термообробки просоченої заготовки хлором при температурі 900°-1100°C.

(19) UA (11) 35648 (13) C2

Винахід відноситься до радіоелектроніки, а конкретно, до електронакопичувальних пристроїв або обладнання, які можуть бути використані, в тому числі, як короткочасні або резервні джерела струму радіоелектронної апаратури, в елементах пам'яті мікросхем персональних ЕОМ, відеомагнітофонів та тому подібних приладів.

Винахід також відноситься до способу виготовлення електрода із матеріалу пористої структури на основі вуглецю для конденсатора з подвійним електричним шаром. Одним з основних напрямків при опрацюванні високоефективних конденсаторів з подвійним електричним шаром є створення нових вуглецевих матеріалів, які в свою чергу наділені комплексом властивостей, таких як оптимальний розмір пор, механічна міцність та, звичайно, висока хімічна чистота. Конденсатор з подвійним електричним шаром (заявка Японії № 3-62296, 1991), який містить два поляризувальні електроди, що розділені сепаратором та розміщені в герметичному корпусі. Електроди виготовлені з активного вугілля та сполучного (зв'язуючого), що складається із сажі та порошкоподібної кераміки. Матеріал електрода має пористу структуру, яка забезпечує питому електричну ємність, що дорівнює не більше 25 Ф/см^3 .

До недоліків такого відомого конденсатора відносяться:

- досить значні потоки витоку внаслідок великої зольності електродного матеріалу (3-8 відсотків);
- підвищене розкидання ємнісних характеристик внаслідок змінень мікропористих властивостей електродного матеріалу в процесі виготовлення електрода та збирання конденсатора;
- матеріал електрода має низьку механічну міцність (а це, звичайно, обмежує застосування конденсаторів в пристроях та обладнанні, які працюють в умовах впливу або дії високих механічних навантажень, наприклад, вібрацій).

Відомий конденсатор з подвійним електричним шаром (заявка Японії № 1-165108, 1989), який включає корпус з нержавіючої сталі, який в свою чергу складається з основи (це може бути підмурівок) та кришки, що з'єднані за допомогою герметичної прокладки. В корпусі розташовані два поляризувальні електроди, які просочені електролітом та розділені пористим сепаратором. Електроди виготовлені із активного вугілля (80% мас.) та сполучного, що складається із сажі (10% мас.) і політетрафторетилєну (10% мас.). Матеріал у вигляді пасти наносять на електропровідну підкладку, прокочують, прокатують, тоді сушать, а після цього з листової заготовки вирубують електроди заданого необхідного розміру.

Відомий конденсатор працездатний в широкому діапазоні температур, та його електродний матеріал забезпечує питому електричну ємність в межах $20\text{-}26 \text{ Ф/см}^3$. Але важливо знати, що він має всі недоліки, про які велось у вищеописаному аналізі.

Даний винахід направлений на досягнення одночасного збільшення питомої електричної ємності конденсатора, зменшення величини розкидання фактичної ємності та зменшення потоків витоку.

Важливо відзначити, що крім того, однією з основних задач винаходу є підвищення та покращання і таких властивостей та характеристик: міцності електрода та механічної стійкості. А дане досягнення надасть можливість розширити галузь застосування конденсаторів, наприклад, в різноманітних пристроях та обладнанні, які переважно працюють в умовах механічних навантажень або вібрацій. Для забезпечення технічного результату конденсатор, який має властивості чи характеристики, зазначені вище, виготовлений з електродами, які мають об'єм пор, що перевищує 55 відсотків обсягу електродного матеріалу, частина вказаних пор, які наділені розмірами менше 10 нм, становить 35-50 відсотків обсягу електродного матеріалу. Вміст вуглецю в матеріалі перевищує 95 відсотків мас., у більшості випадків більше 99 відсотків мас. Матеріал має загальний об'єм пор, у більшості випадків в межах 55-80 відсотків, що дає можливість отримати високу електричну ємність.

Винахід направлений на те, щоб створити технології виготовлення електрода із матеріалу пористої структури на основі вуглецю. Спосіб включає в себе формування заготовки із суміші електродного матеріалу і сполучного агента та термічного оброблення заготовки. Відрізняється такий спосіб у даному випадку тим, що:

- формування заготовки електрода здійснюють із порошкоподібного карбїду металу та сполучного - органічного зв'язуючого та вуглецю у вигляді сажі або продукту піролізу, кількість сполучного (зв'язуючого) в такому випадку становить 5-50 г/100 г порошку карбїду металу;
- додатково просочують сформовану заготовку електрода рідким металом при температурі, яка перевищує температуру його плавлення, але не більше ніж на 300°C , у вакуумі;
- термічне оброблення просоченої заготовки проводять у газоподібному галогені, зокрема, термічне оброблення проводять у фторі або хлорі при температурі $800\text{-}1200^\circ\text{C}$ з метою створення вуглецевої структури з транспортними каналами/порами та нанопорами ($< 10 \text{ нм}$).

Після зазначених дій електрод містить практично чистий вуглець з розгалуженою системою транспортних каналів/пор та, як правило, незначною кількістю домішок (менше 5 відсотків мас., у більшості випадків менше 1 відсотка мас.). Електроди мають структуру, яка надає можливість забезпечити високу механічну міцність (наприклад, міцність на стиснення або стискування перевищує 90 кг/см^2). Матеріал складається з твердої решітки, яка пронизує всю структуру та надає можливість забезпечити механічну жорсткість і міцність, а також поєднання транспортних каналів/пор та нанопор, які спільно утворюють загальний об'єм пористості. Суттєвою, важливою перевагою електрода, є стабільність електричних властивостей або характеристик електрода. Так зменшення висоти та діаметра кінцевого виробу в порівнянні з термічною обробленою заготовкою не перевищує 0,05 відсотків, що звичайно забезпечує досить - таки вузьке розкидання величин питомої електричної ємності і в результаті величину фактичної ємності конден-

сатора в інтервалі ± 15 відсотків, тоді як відомі конденсатори мають допуск ємності від $+ 80$ до $- 20$ відсотків.

Нові електроди дають можливість забезпечити збільшення питомої електричної ємності та величини фактичної ємності конденсатора приблизно на 30 відсотків в порівнянні з відомими рішеннями та забезпечують зменшення потоків витоку у 5-10 разів внаслідок низького вмісту домішок в електродному матеріалі.

Крім того, досить висока міцність електрода дає можливість використовувати подібні конденсатори у пристроях та обладнанні, які працюють, як правило, в умовах вібрацій та які піддаються ударним та будь-яким іншим механічним діям.

Даний винахід надалі буде описано більш детально з використанням описів прикладів реалізації та необхідних креслень на яких на фіг. 1 зображений загальний вигляд конденсатора (вигляд збоку), а на фіг. 2 показана залежність напруги на навантаженні від часу розрядження.

Конденсатор з подвійним електричним шаром містить у собі герметичний корпус, який складається з основи 1 та кришки 2, які з'єднані між собою діелектричною прокладкою 3. В середині корпусу розташовані електроди 4 та 5. Електроди просочені електролітом та розділені пористим сепаратором 6. Протилежні сторони 4 та 5 подвійного електродного шару знаходяться у контакті з основою 1 та кришкою 2 відповідно. Для спрощення збирання конденсатора по периферії електродів встановлені еластичні прокладки 7. Для підтвердження технічного результату, який при цьому досягається, було виготовлено 12 вуглецевих електродів (діаметром 19,5 мм, висотою 1 мм) та шість конденсаторів у вигляді гудзиків (діаметром 24,5 мм, висотою 2,2 мм). При цьому як сепаратор використовували пористий поліпропілен, наділений властивістю іонної провідності, а як електроліт використовували розчин лугу КОН. Номінальна електрична ємність конденсатора у даному випадку становила 20 Ф, напруга 1В.

Випробовувались також фізичні та механічні властивості та характеристики матеріалу електродів, а конденсатори випробовувались на надійність, а також на працездатність в реальних умовах як джерела живлення електронних годинників та блоків електронної пам'яті персональних комп'ютерів.

Щодо випробовувань на надійність, то вони проводились за таких умов - напруга дорівнювала $0,9 \pm 0,1$ В та температура дорівнювала $+70 \pm 5^\circ\text{C}$. Тривалість випробовування в даному випадку становила 500 годин.

Результати випробовувань, наприклад, фізичних, хімічних та механічних властивостей і характеристик та тестування конденсаторів подані в табл. 1 і табл. 2 та в графічній формі на фіг. 2.

Аналіз результатів випробовувань електродів (табл. 1) показує, що об'єм пор з розмірами менше 10 нм (прирівнюється в середньому до 43 відсотків об'єму електрода) майже у два рази перевищує аналогічний параметр вуглецевих електродів, які виготовлені за методами традиційних технологій. Межа міцності збільшена більше ніж у три рази. Значення питомої електричної ємності (в середньому дорівнює $34,5 \text{ Ф/см}^3$) перевищує майже на

30 відсотків аналогічний показник відомих вуглецевих матеріалів (величина якого, звичайно, не більше 25 Ф/см^3).

Результати випробовувань на надійність (табл. 2) вказують на несуттєві, незначні відхилення номінальної ємності конденсаторів ($\pm 5,3\%$). Даний факт пояснюється такою властивістю, як висока механічна міцність вуглецевих електродів, які мають стабільну розгалужену структуру, що в свою чергу дає можливість зберегти геометричні, електродні та електролітні параметри в процесі збирання.

Таким чином, після випробовування втрата ємності дорівнювала 5,7 відсотків (в середньому), а збільшення внутрішнього опору становило 18 відсотків (в середньому), задовольняючи при цьому встановлені високі вимоги.

Результати випробовувань конденсаторів показують (фіг. 2), що час, тобто тривалість роботи конденсаторів як джерел струму була такою: 198 годин при напрузі 100 кОм, 32 години при напрузі 50 кОм, а при напрузі 0,5 кОм тривалість роботи конденсатора за джерело струму становила 2 години. Такі дані відносяться до моделювання реального розряду конденсаторів при використанні, тобто роботі під навантаженням в різноманітних пристроях, а саме таких, де конденсатори можуть бути використані як джерела струму.

У відповідності з прикладом реалізації, якому надається перевага, електроди виготовлені із порошку карбіду кремнію та, як сполучного, суміші сажі, фенолформальдегідної смоли і етилового спирту, взятих у такому співвідношенні, мас. %: сажа 30-50; фенолформальдегідна смола 5-10; етиловий спирт 40-60; або піровуглецю, взятого у кількості 5-50 г на 100 г карбіду кремнію. Після формування заготовку просочують рідким кремнієм при температурі, що дорівнює $1450-1700^\circ\text{C}$. Термохімічне оброблення хлором проводять при температурі $900-1100^\circ\text{C}$.

Даний спосіб був реалізований таким чином:

Із порошку карбіду кремнію та сполучного формують заготовку заданої форми. В процесі формування порошок карбіду кремнію змішують з суспензією, яка має такий склад, мас. %: сажа 30-50, фенолформальдегідна смола 5-10 відсотків, етиловий спирт 40-60 відсотків, в кількості 5-50 г на 100 г карбіду кремнію. З такої суміші формують заготовку. Після цього, для того щоб відбулось затвердіння смоли, здійснюють термічне оброблення при температурі 150°C .

За альтернативу сполучного (зв'язуючого) використовують піровуглець, який було добавлено в порошок карбіду кремнію або піровуглець вводиться шляхом нагрівання в потоці природного газу.

Сформовану описаним вище способом або альтернативним способом формування заготовку розміщують у вакуумній печі, де при температурі $1450-1700^\circ\text{C}$ в вакуумі її просочують рідким кремнієм. Протягом тривалості даного процесу відбувається хімічна взаємодія рідкого кремнію та вуглецю (сажі або піровуглецю) з утворенням вторинного карбіду кремнію, який за повним обсягом заготовки формує безперервну структуру, яка зв'язує (сполучає) зерна початкового карбіду кремнію в тверде кремнієво-карбідне тіло з залишковими порами, заповненими металевим кремнієм. Утво-

рення карбіду кремнію за температури, що знаходиться в межах нижче 1450°C, не відбувається, а бажана мета, слід відзначити, при цьому не досягається. При температурі вище 1700°C кремній починає випаровуватись у вакуумній печі. Таким чином, отримують безпориистий виріб, який містить у собі частинки карбіду кремнію, що сполучені структурою, яка утворена вторинним карбідом та вільним кремнієм. Після цього заготовку обробляють хлором, використовуючи спосіб нагрівання, при температурі 900-1100°C. В процесі оброблення хлором вільний металічний кремній витісняється із заготовки у вигляді газоподібного хлориду кремнію, і в результаті формуються транспортні мікропористі канали/пори необхідного об'єму. Додатково, внаслідок хлорування карбіду кремнію, утворюється вуглець з розгалуженою нанопористою структурою.

Поєднання транспортних каналів/пор та нанопористості в кінцевій решітчастій структурі з твердого вуглецю має суттєво важливе значення, оскільки полегшується доступ електроліту до розгалужених внутрішніх поверхонь електродів, які утворені стінками нанопор. Неперервна решітчаста структура із твердого вуглецю також забезпечує низьку внутрішню електричну напругу.

Конденсатор відповідно до даного винаходу забезпечує досить великі переваги у порівнянні з відомими рішеннями, про які велось у вступній частині опису.

Винахід представлено з посиланням на один з прикладів його реалізації. Однак при цьому зрозуміло, що й інші приклади реалізації та невеликі зміни є допустимими без відхилення від винахідницької концепції.

Так, наприклад, конденсатор може бути обладнаний більш ніж двома електродами.

Далі можливо отримати електродний матеріал іншим методом, який здатний забезпечити утворення структурної решітки із твердого вуглецю з транспортними каналами/порами та нанопорами, яка в свою чергу надає можливість отримати зазначені вище переваги. Технологія складається з приготування форми, яка складається з карбіду металу, органічних сполучних (зв'язуючих) та вуглецю, наприклад, у вигляді сажі або продукту піролізу, просочування металом та високотемпературних реакцій, які супроводжуються випусканням металу для утворення необхідної структури, що містить транспортні канали/пори та нанопористість.

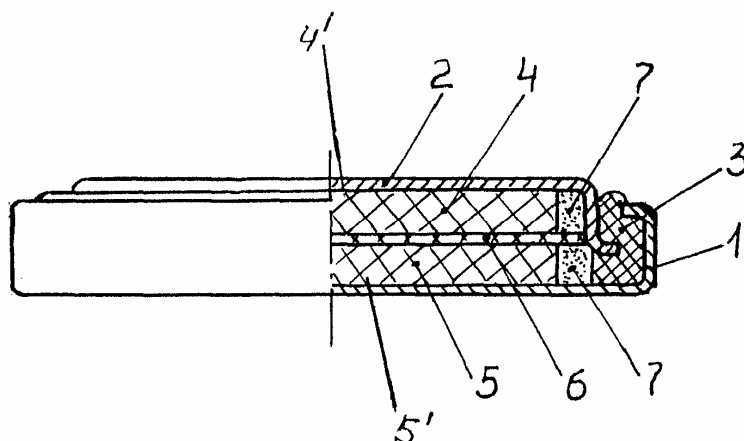
Як один з прикладів могло б бути використання карбіду алюмінію та металу алюмінію, що значно знижує температури реакцій на першій стадії даного процесу. Так звані кубічні карбіди металів, які основані на Ti та інших металах груп IV, VI або VI Періодичної системи, могли б бути також використані у випадках, коли утворюються газоподібні галогени металів, подібних до фторидів та хлоридів.

Таблиця 1

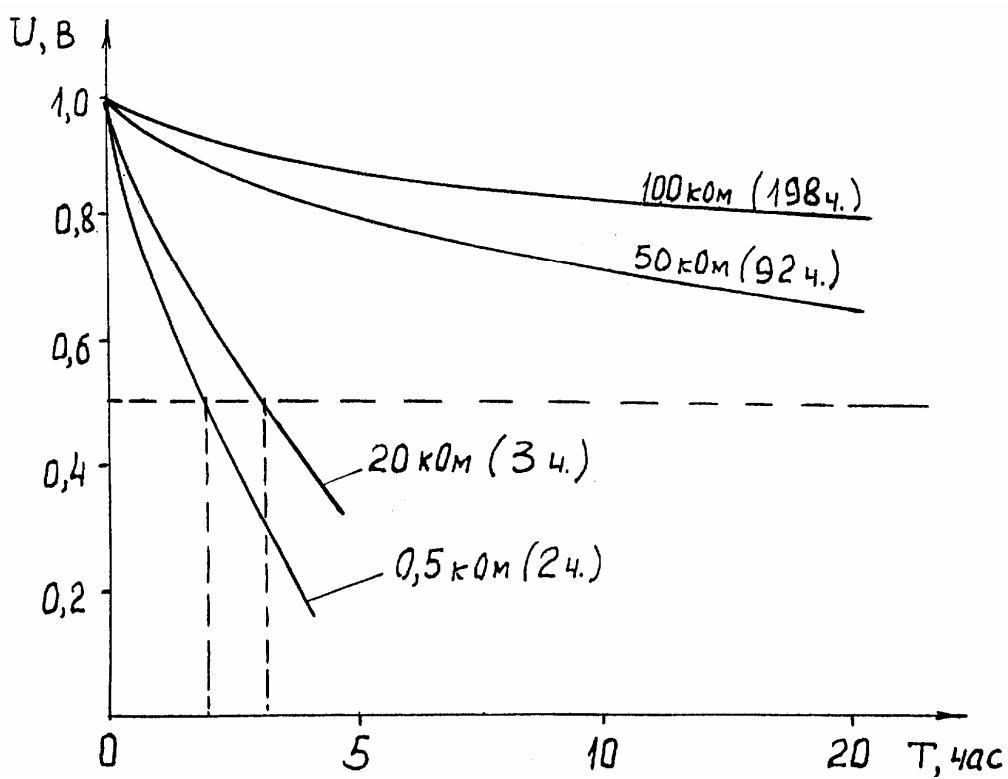
№ № електрода	Об'єм пор в об'ємі електрода %	Об'єм пор менше 10 нм %	Питома ємність, Ф/см ³	Межа міцності на стискування кг/см ²	Вміст вуглецю, % мас
1	55	45	35	95	99,1
2	70	40	30	99	99,2
3	65	50	39	94	99,3
4	60	45	36	92	99,5
5	75	45	38	93	99,4
6	80	35	31	97	99,2
7	55	50	33	96	99,6
8	75	50	39	100	99,1
9	65	35	30	102	99,3
10	80	45	38	98	99,5
11	60	40	34	97	99,2
12	58	46	35	99	99,4

Таблиця 2

№№ конденсатора	До випробовування		Після випробовування			
	Фактична ємність, C ₀ , Ом	Опір, R ₀ , О	Фактична ємність, C ₁ , Ф	Опір, R ₁ , Ом	$\frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100$, %	$\frac{R_1 - R_0}{R_1} \times 100$, %
1	19	0,3	17,8	0,35	6,3	16,6
2	20	0,25	18,6	0,3	7,0	20,0
3	19,5	0,35	18,0	0,4	7,6	14,3
4	18,5	0,25	18,0	0,3	2,8	20
5	18,0	0,3	17,0	0,35	5,6	16,6
6	19,5	0,25	18,5	0,3	5,1	20,0



Фіг. 1



Фіг. 2

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60x84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22