

Винахід може застосовуватись в приладобудуванні, енергетиці, автомобілебудуванні, електротехніці, машинобудуванні в якості джерела постійного струму багаторазового використання.

Розробки конденсаторів на подвійному зарядженому шарі проводяться практично в усіх промислово розвинутих країнах світу. Передові позиції серед них займають Японія і США.

Прототип, розроблений Matsushita Electric Industrial Co, яка не менше десяти років займається розробкою конденсаторів на подвійному зарядженому шарі і має ряд розробок електродів, захищених патентами. За основу конденсатора взятий електрод з активованого вугілля, спресованого разом із зв'язуючою речовиною на алюмінієву фольгу. Експериментально показано, що визначальними факторами для зниження внутрішнього опору електрода і приладу в цілому є ущільнення упаковки активованого вугілля (до 75% активованого вугілля, 25% - пори) та зменшення розмірів його частинок. Зв'язуюча речовина на думку авторів забезпечує надійну адгезію активованого вугілля до електрода.

Даний висновок є новим для Matsushita, що, як правило, використовувала, у конденсаторах на подвійному зарядженому шарі, електроди з вуглецевого волокна або нетканого матеріалу.

Для заповнення простору між волокнами використовувався вуглецевий порошок, електропровідний додаток або суміш активованого волокна та нетканого матеріалу, поверх якого створювався суцільний провідний шар.

В якості електроліту для конденсатора використана суміш пропіленкарбонату і тетрафторборату тетраетиламонія.

Прилад виконаний у вигляді циліндра діаметром 50 мм та висотою 125 мм. Вага приладу не повідомляється. Електроди з прошарком сепаратору скручені у рулон. Прилад здатний розряджатись при питомій потужності до 733 В·А/л.

Перевагою приладу в висока робоча напруга.

Недоліки приладу (щодо підвищення його потужності) аналогічні вищепроведеним і складають:

спіралевидність електродів (застосування якої неминуче веде до збільшення опору колектора за рахунок його довжини);

застосування порошкоподібного активованого вуглецю;

застосування органічного електроліту.

4. Суть винаходу,

4.1. Постановка задачі.

Конденсатор на подвійному зарядженому шарі, що використовується як джерело постійного струму багаторазового використання, має значну перевагу над акумуляторами за рахунок можливості заряджатись і розряджатись тисячі і навіть десятки тисяч разів (великої цикльованості) при практично однакових величинах струмів розряду та заряду. Разом з тим він програє найбільш розповсюдженим кислотним акумуляторам, що володіють питомою енергією 25-35 В·А·год/л, зарядною та розрядною потужністю відповідно 20-50 та 180-750 В·А/л. Ефективно використати перевагу конденсатора в циклюванні можна тільки при умові підвищення його питомої потужності та питомої енергії, що складає задачу даного винаходу.

Реалізація конденсатора великої потужності на подвійному зарядженому шарі вимагає виконання принаймні трьох умов:

- наявності великої поверхні контакту матеріалу матриці з електролітом і їх значній поляризованості (що забезпечує ємність приладу);

- високої провідності електроліту;

- високої провідності матеріалу електрода.

Розглянемо, за яких обставин ці умови можливо реалізувати найбільш повно.

4.2. Умови поляризованості електрода.

Найбільш ефективними умовами для отримання високого ступеню поляризації поверхні матеріалу є шаруватість структури, що внаслідок кристалографічної симетрії характеризується Давидівським вирожденням енергетичного спектру (а). Наслідком цього є Ян-Тейлерівські дисторсії, поява яких зумовлена утворенням подвійних ям адіабатичного потенціалу (фіг.1) (б). Висота потенціального бар'єру Δ між дном потенціальних ям повинна бути не меншим 0,1 еВ, щоб була можлива локалізація в них легких частинок водню або літію (в). Розміщення адіабатичних ям повторює структуру поверхні кристалу та має впорядкований характер. Подвійні ями не є симетричними через наявність кристалічної поверхні, що приводить до їх послідовного заповнення в процесі заряджання конденсатора. При заповненні подвійних ям легкими частинками утворюється подвійний заряджений шар з аномально великою поляризацією, що може перевищувати поляризацію звичайного адсорбованого шару в 50-100 разів.

У випадку вуглецю, організованого в структуру графіту, умови (а), (б) та (в) виконуються при існуванні щонайменше чотирьох упорядкованих атомарних шарів вуглецю. При цьому потенціальні ями розташовані на відстані 3 Å та 4,5-5 Å від поверхні графітизованого вуглецю, приведенного в контакт з електролітом, що визначає мінімальну відстань, необхідну для просторової локалізації подвійного зарядженого шару біля поверхні зі структурою графіту. Густина подвійних ям на такій поверхні складає 10 см.

4.3. Якщо просторова локалізація електроліту на основі води обмежена капіляром діаметром менше 100 Å, то це приводить до структурного упорядкування води. При цьому диполі у вигляді молекули води і OH розташовуються, як правило, різноіменними полюсами одна до одної, створюючи одномірні ланцюжки. В таких ланцюжках під дією зовнішнього збудження водень може бути відірваним від кисню і втратити електрон. Саме той процес електронного збудження передається по ланцюжку і носій заряду набуває великої рухливості. Час існування такого збудження – 10^{-10} с, швидкість розповсюдження – 10^5 см/с, відстань просторового розповсюдження – 0,1 мкм.

Ця відстань лімітує довжину тонких пор діаметром менше 100 Å, здатних зробити внесок в загальний струм та ємність конденсатора на подвійному зарядженому шарі при великих струмах розряду.

Потік таких електронних збуджень утворює нефарадеївський струм, роль якого тим значніша в електроліті, чим більше він структурований.

У випадку обмеження електроліту шарами вуглецю з структурою графіту нефарадеївські струми відіграють домінуючу роль при відстані між сусідніми шарами графіту менше 100 Å.

Для невпорядкованої структури вуглецю, характерної для активованого вугілля, дані умови не виконуються.

Вимоги пп. 4.2 та 4.3 щодо поляризації структурно-досконалої поверхні та внеску нефарадеївських струмів у тонких порах вуглецевого електроду не реалізовані в жодному з аналогів та прототипі.

4.4. Для експериментальної реалізації умов поляризації та провідності описаних пп. 4.2 та 4.3 вибране вуглецеве волокно, що пройшло етапи графітизації та активування парами води.

Рентгеноструктурний аналіз, проведений в ІПМ АН України, свідчить про наявність у волокні гексагональної структури вуглецю з областями когерентного відбивання 25-30 Å. Відстань між атомними площинами в межах областей когерентного відбивання складає близько 3.7 Å. Версія наявності графітових зерен, основні площини яких розташовані перпендикулярно або під довільним кутом до осі волокна (текстура) експериментального підтвердження не отримала. Аморфна фаза у волокні відсутня. Спостереження поверхні та поперечного перерізу волокна (фіг.2,3) з допомогою електронного мікроскопу показали високу однорідність матеріалу та високу відтворюваність процесу його формування (фіг.4), що пов'язано очевидно, з фазовим переходом, і відображено в строго однакових діаметрах утворених волокон. Густина матеріалу волокна складає 0,317 г/см³. Порівняння її з густиною графіту (2,1 г/см³) дозволяє зробити висновок, що 85% об'єму волокна складають порожнини. Викладені вище експериментальні факти свідчать, що утворені в процесі графітизації та активування вуглецеві волокна, мають структуру ряду коаксимальних циліндрів, товщина стінок яких складає 25-30 Å (7-8 шарів вуглецю), відстань між якими 150-200 Å. Таким чином, вибрані волокна утворюють квазішарувату структуру, для якої справедливі особливості утворення подвійних заряджених шарів та умов електронної провідності електроліту, викладені в пп. 4.2 та 4.3.

4.5. Разом з тим наявність у вуглецевому волокні великої кількості порожнин сприяє інтенсивному проникненню розчину електроліту в них. Розміри порожнин порядку 150-200 Å при наявності в них водного електроліту, по-перше, забезпечують велику ступінь структуризації води і значну роль нефарадеївських струмів. По-друге, не виключається можливість провідності за допомогою фарадеївських струмів, що знімає обмеження на довжину порожнин (п. 4.3.). Виконання цих умов визначає високу ступінь провідності електроліту в об'ємі волокна.

4.6. Циліндрична форма волокон та їх однаковий діаметр забезпечують присутність, як мінімум 21,5% електроліту в об'ємі електроду між волокнами і доступ електроліту практично до всієї поверхні волокна. Канали, що утворюються в об'ємі нитки між окремими волокнами, на відміну від каналів, утворених внаслідок вигорання зв'язуючої речовини, прямі і близькі за розмірами. Щоб зберегти максимальний об'єм електроліту в об'ємі електроду і забезпечити найкращі умови його провідності нами пропонується не застосовувати при організації електроду зв'язуючі речовини та провідні порошкові добавки.

4.7. Відомо, що провідність вуглецевої структури підвищується із збільшенням ступеня її впорядкування за рахунок графітизації. При застосуванні в якості матриці для поляризованого електроду графітизованих, структурно-досконалих вуглецевих волокон, описаних в п.4.4, відпадає проблема опору на міжзеренній границі "вуглець-вуглець", характерного для всіх порошкових електродів, а також при застосуванні графітових порошкових додатків у поєднанні з волокнами.

Однаковий діаметр волокон сприяє рівномірному розподілу струму в об'ємі матриці і дозволяє уникнути ефектів "шнурування" при протіканні струмів великої густини.

Для вирішення проблеми контакту "вуглець-метал" нами запропоновано використати тонкі металеві плівки, що наносяться не вологими методами (наприклад, вакуумним напиленням) на кожне з волокон. Застосування нанесених на поверхню волокна тонких металевих плівок не вологим способом дозволяє:

- збільшити площу і впорядкувати структуру контакту "вуглець-метал";
- уникнути ефекту екранування пор у вуглецевих волокнах, виникнення якого пов'язане із застосуванням зв'язуючої речовини або вологих способів формування електроду.

4.8. Для зменшення опору колектора в створюваному приладі застосовані плоско-паралельні короткі пластини з нікелевої фольги, співвідношення довжини l до ширини a, яких було меншим ніж 2,5 (фіг.5).

До пластин колектора 1 з обох боків методом контактної зварки або сухого пресування під тиском кріпляться вуглецеві волокна у вигляді ниток або тканини 2. Електрод загорнутий в сепаратор 3, виготовлений, наприклад, з нетканого поліпропілену, і приєднаний до позитивного або негативного струмовиводу конденсатора 4. Сукупність струмовиводів, позитивних і негативних електродів утворює блок електродів конденсатора. В блоці електродів пластини по чергові приєднані до позитивного і негативного струмовиводів, що створює максимально-можливу площу перекриття електродів і мінімальну відстань між ними. Ця обставина робить вклад опору електроліту в загальний внутрішній опір конденсатора на 1-2 порядки меншим за будь-який інший в приладі. Блок електродів конденсатора запресовується у зовнішній екран 5, що забезпечує його механічну міцність на протязі виконання операцій складання в зовнішній корпус та під час експлуатації.

Корпус конденсатора 6 повинен забезпечувати герметизацію блоку електродів разом з електролітом від дії навколишнього середовища (можлива карбонізація електроліту) і може виконуватись з будь-якого матеріалу стійкого до застосованого електроліту.

Таким чином, суть винаходу складає:

використання впорядкованої структури досконалого шаруватого квазіодномірного вуглецевого волокна (для виготовлення електроду, що поляризується);

отримання поляризації за рахунок впорядкованої структури подвійного зарядженого шару досягнуті на структурно-досконалій кристалічній поверхні графітізованого волокна з характерними подвійними ямами адіабатичного потенціалу;

реалізації в структурованому матрицею електроліті провідності за рахунок електронних збуджень (нефарадеївські струми);

використання графітізованих вуглецевих волокон та тонких металевих плівок, нанесених без зв'язуючої речовини та вологих способів обробки безпосередньо на їх поверхню для забезпечення провідності матриці;

застосування коротких паралельних додатних та від'ємних пластин колектора, запресованих в один блок за допомогою зовнішнього екрану.

Отриманий таким чином прилад відрізняється високопористою композицією з вуглецевого волокна та металевих плівок, структурно впорядкованою без застосування зв'язуючої речовини як на мікро-(порожнини), так і на макрорівні (волокна), з великою площею електричного контакту, отриманого з допомогою металевої плівки, нанесеної безпосередньо на волокно та застосуванням коротких плоско-паралельних пластин колектора.

Приведені особливості дозволяють досягнути значної провідності вуглецево-металевої матриці, електроліту і приладу в цілому, що є необхідною та достатньою умовою підвищення його питомої потужності.

4.9. Робота приладу.

Конденсатор може використовуватись в якості джерела постійного струму, що працює як в буферному, так і автономному режимі включення. При роботі конденсатора в буферному режимі включення він заряджається від генератора постійного струму або первинного джерела живлення малої потужності і розряджається, віддаючи велику потужність (наприклад, при запуску двигуна внутрішнього згоряння). Можна використовувати конденсатор в режимі заряду постійним струмом змінної амплітуди (вітровий генератор, сонячна батарея), збереження енергії на протязі годин або десятків годин і розряді довільної потужності (автономні установки енергозабезпечення, електромобіль).

При використанні конденсатора в режимі автономного включення доцільно заряджати його великим струмом (десятки ампер) на протязі короткого проміжку часу і далі, при відключенні від зарядного пристрою, забезпечувати живлення автономних приладів на протязі одиниць і десятків хвилин.

4.10. Область застосування.

Таким чином, досягнута питома потужність конденсатора разом з питомою енергією конденсатора $2 \text{ ВА} \cdot \text{год/л}$ (7 Дж/см^3) дозволяє розширити область застосування конденсатора за межі приладобудування, зокрема в автомобілебудуванні шляхом створення конденсаторів і акумуляторно-конденсаторних систем для запуску двигунів внутрішнього згоряння та систем енергозабезпечення для автомобілів; в машинобудуванні шляхом створення систем для запуску та гальмування електродвигунів постійного струму; в енергетиці в якості первинного накоплювача електричної енергії на вітрових та сонячних енергетичних установках.

5. Приклади реалізації

Приклад 1. Для реалізації електродів використано активоване вуглецеве волокно з діаметром $13,4 \text{ мкм}$, технічно організоване у вигляді тканини. Волокна з одного боку тканини покриті металевою плівкою (наприклад, за допомогою вакуумного напылення),

В якості колектора використано нікелеву фольгу товщиною $0,1 \text{ мм}$, приведену з обох сторін в механічний контакт з металізованою стороною тканини.

В якості електроліту застосовано 1М КОН .

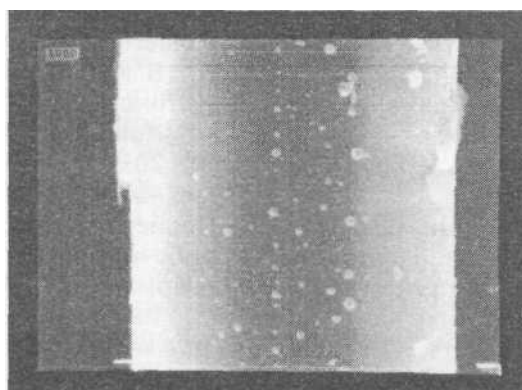
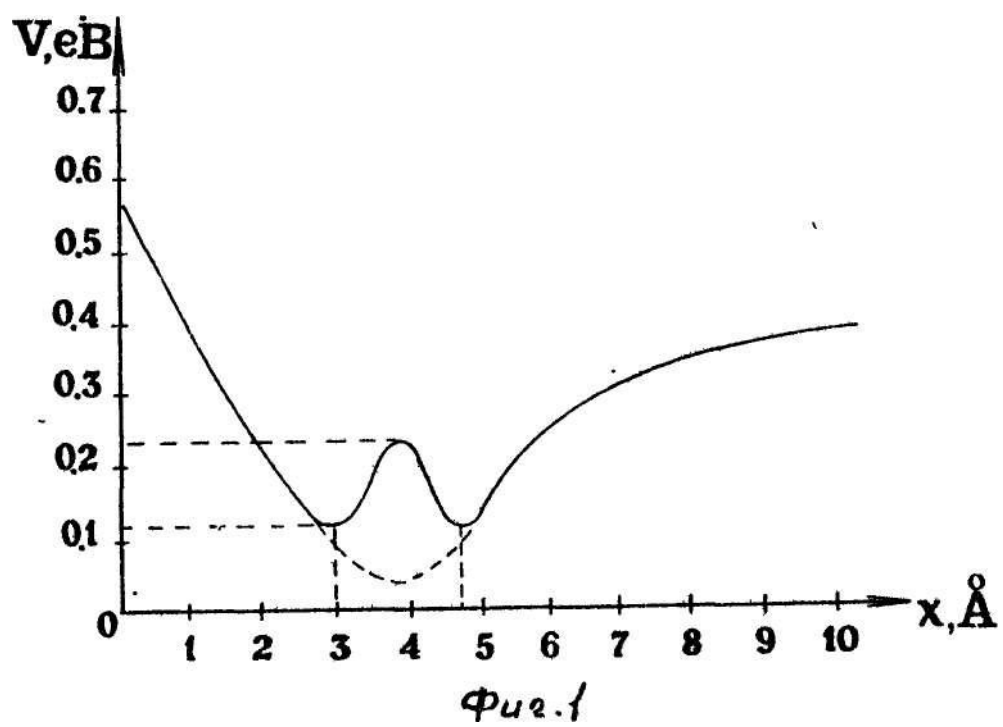
Прилад призматичної форми, розміром $110 \times 20 \times 175 \text{ мм}$, складений з 16 електродів, з'єднаних паралельно по 8 на кожний вивід. Пористість робочого об'єму приладу 72%; робоча напруга $1,25 \text{ В}$; ємність $1300\text{-}2600 \text{ Ф}$; питома енергія $0,66 \text{ В} \cdot \text{А} \cdot \text{год/кг}$. Внутрішній опір $2,5\text{-}4 \text{ мОм}$ дозволяє розряджати прилад з питомою потужністю до $700 \text{ В} \cdot \text{А/л}$, що співмірно з прототипом і поступається аналогу 3.

Приклад 2. Реалізація електроду аналогічна прикладу 1.

В якості електроліту використано КОН густиною $1,25 \text{ г/см}^3$ з додатком LiOH .

Прилад призматичної форми розмірами $55 \times 20 \times 115$ складений з 18 елементів, з'єднаних паралельно по 9 на кожний вивід. Пористість робочого об'єму приладу 73%; робоча напруга $1,30 \text{ В}$; ємність $420\text{-}1120 \text{ Ф}$; питома енергія $1,09 \text{ В} \cdot \text{А} \cdot \text{год/кг}$.

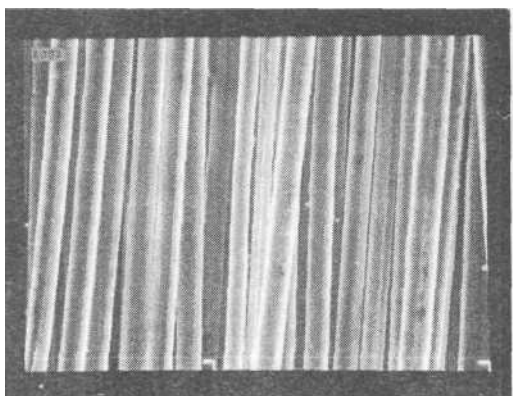
Внутрішній опір приладу $4\text{-}6 \text{ мОм}$ дозволяє розряджати прилад з питомою потужністю до $1330 \text{ В} \cdot \text{А/л}$, що вище від аналогічного параметру у всіх аналогів та прототипу.



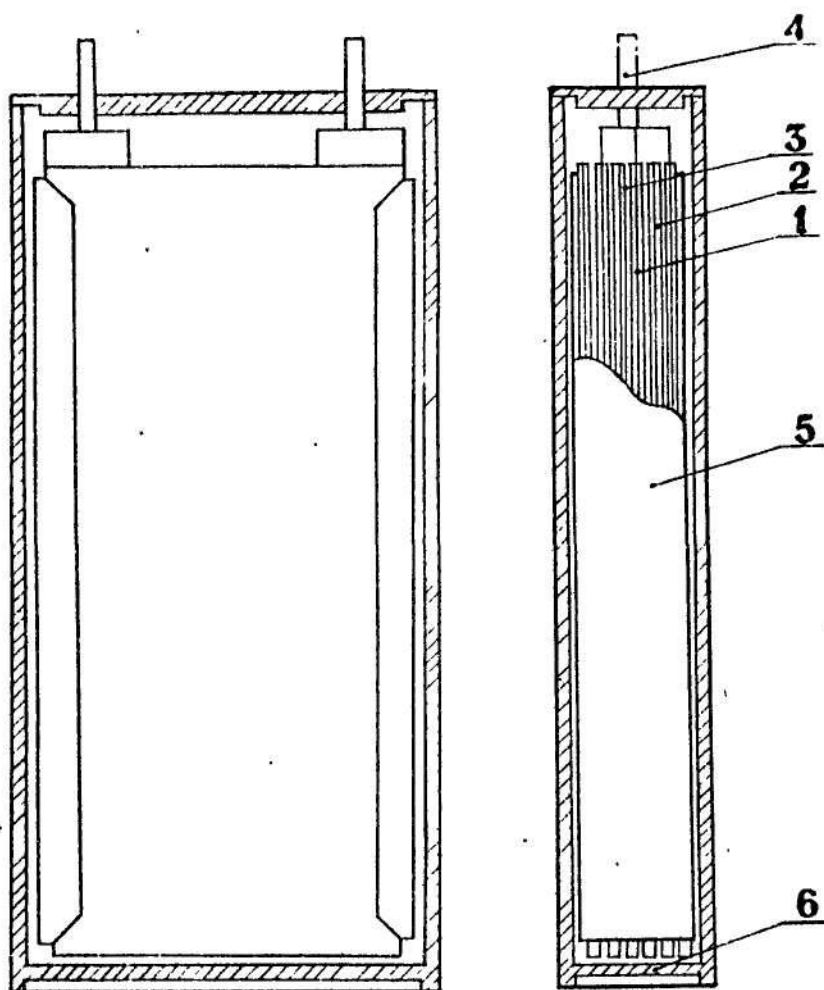
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5