



УКРАЇНА

(19) UA (11) 90448 (13) C2  
(51) МПК (2009)  
H01G 9/00  
H01G 9/155

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ЕЛЕКТРОДІВ З НИЗЬКИМ КОНТАКТНИМ ОПОРОМ ДЛЯ БАТАРЕЙ ТА КОНДЕНСАТОРІВ ПОДВІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ШАРУ

1

(21) а200506296

(22) 25.06.2005

(24) 11.05.2010

(46) 11.05.2010, Бюл.№ 9, 2010 р.

(72) МАЛЕТІН ЮРІЙ АНДРІЙОВИЧ, ШЕМБЕЛЬ  
ОЛЕНА МОЇСЕСВНА, НОВАК ПІТЕР, ВЕ, ПОДМО-  
ГІЛЬНИЙ СЕРГІЙ МИКОЛАЙОВИЧ, СТРИЖАКОВА  
НАТАЛЯ ГРИГОРІВНА, ІЗОТОВ ВОЛОДИМИР  
ЮРІЙОВИЧ, МИРОНОВА АНТОНІНА АНДРІЇВНА,  
ДАНИЛІН ВАЛЕРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ

(73) МАЛЕТІН ЮРІЙ АНДРІЙОВИЧ, ШЕМБЕЛЬ  
ОЛЕНА МОЇСЕСВНА, НОВАК ПІТЕР, ВЕ, ПОДМО-  
ГІЛЬНИЙ СЕРГІЙ МИКОЛАЙОВИЧ, СТРИЖАКОВА  
НАТАЛЯ ГРИГОРІВНА, ІЗОТОВ ВОЛОДИМИР  
ЮРІЙОВИЧ, МИРОНОВА АНТОНІНА АНДРІЇВНА,  
ДАНИЛІН ВАЛЕРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ

(56) JP 11224834 A; 17.08.1999

JP 2003197475 A; 11.07.2003

JP 2003257797 A; 12.09.2003

US 6447555 B1; 10.09.2002

UA 45576 A; 15.04.2002

UA 54508 C2; 17.03.2003

RU 2170467 C1; 10.07.2001

RU 2123738 C1; 20.12.1998

RU 2095873 C1; 10.11.1997

US 6320740 B1; 20.11.2001

US 6808845 B1; 26.10.2004

(57) 1. Спосіб виготовлення електродів з низьким  
контактним опором для батарей та конденсаторів  
подвійного електричного шару, що включає виго-  
товлення металевго колектора струму і поляри-  
заційного електрода, який **відрізняється** тим, що  
в поверхню колектора струму вплавляють частин-  
ки високопровідного вуглецевого матеріалу, який  
утворює перший вуглецевий шар.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що для  
виготовлення колектора струму використовують  
металеву фольгу.

2

3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим,  
що перший вуглецевий шар на поверхні металевго  
колектора струму формують з вуглецевого ма-  
теріалу з високою електропровідністю, вплавлено-  
го в металевий колектор струму.

4. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим,  
що частинки вуглецевого матеріалу з високою  
електропровідністю вплавляють в металеву фоль-  
гу колектора струму за допомогою електроіскрово-  
го або електродугового методів, при цьому одним  
із двох електродів є вуглецевий електрод, а дру-  
гим - металева фольга.

5. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим,  
що поверхні металевгої фольги надають шорсткос-  
ті за допомогою механічних або хімічних методів.

6. Спосіб за пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що  
вуглецеві частинки, вплавлені в поверхню металев-  
го колектора струму, мають діаметр 0,01÷50  
мкм.

7. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що по-  
ляризаційний електрод виготовляють з вуглевміс-  
ного матеріалу зі зв'язуючим.

8. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що по-  
ляризаційний електрод, виготовлений з нанопори-  
стого вуглевмісного порошку зі зв'язуючим, нано-  
ситься на перший вуглецевий шар вальцюванням,  
пресуванням або шлікерним литтям.

9. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що по-  
ляризаційний електрод виготовляють із оксидів  
або сульфідів металів, змішаних з електропровід-  
ною добавкою і зв'язуючим.

10. Спосіб за п. 1 або 3, який **відрізняється** тим,  
що на перший шар вуглецевих частинок, вплавлен-  
них в поверхню металевго колектора струму,  
наносять проміжний шар вуглецевого порошку з  
високою електропровідністю, після чого на сфор-  
мовану таким чином поверхню наносять поляри-  
заційний електрод методом пресування, вальцю-  
вання або шлікерного лиття.

Даний винахід відноситься до області елект-  
ротехніки, зокрема до розробки способів виготов-  
лення електродів для батарей та конденсаторів  
подвійного електричного шару (КПЕШ) з низьким

контактним опором між електродним матеріалом  
та металевим колектором струму.

В патенті США [1] описано метод виготовлен-  
ня електродів на основі вентильних металів, в яких

(13) C2  
(11) 90448  
(19) UA

вугільні частинки наносяться на поверхню металу шляхом вдавлення. У відповідності з цим патентом можливим є використання двох способів. Згідно першого способу суміш порошків вентиляного металу і вугілля нагрівається до температури плавлення металу, після чого вона пресується. Другий спосіб включає стадію вдавлення частинки вугілля, диспергованих на поверхні вентиляного металу, штампуванням чи прокаткою. Перед нанесенням вугільного шару поверхню вентиляного металу роблять шорсткою або травлять електрхімічно для того, щоб створити пористий тонкий шар на поверхні для більш ефективного нанесення вугільного шару. Автори цього винаходу використали описані способи для зменшення контактного опору між металевим колектором струму і електродами як в літій-іонних вторинних батареях, так і в КПЕШ. При цьому відмічалось покращення робочих характеристик батарей при підвищених потужностях, а внутрішній опір КПЕШ зменшувався в 2-3 рази.

В патенті США [2] описано метод виготовлення КПЕШ з електродами з вугільних порошків, що мають низький опір. Описаний метод включає такі стадії:

приготування першої суспензії, що містить електропровідний вуглецевомісний порошок (наприклад, графіт) і зв'язуюче, нанесення її на поверхню алюмінієвої фольги (колектор струму) і висушування з метою утворення першого шару покриття;

приготування другої суспензії, яка включає нанопористий вугільний порошок, розчинник і зв'язуюче, і нанесення її на перший шар покриття.

Перед нанесенням шарів покриття поверхню алюмінієвої фольги можна піддавати обробці електричним розрядом, механічній або хімічній модифікації для покращення змочуваності і адгезії. Інший можливий спосіб виготовлення вугільних електродів включає використання колектору струму з перфорованої фольги, на яку наносяться послідовно перший і другий шари покриття. Перший шар, товщина якого складає 4-6мкм, зменшує контактний міжфазовий опір і служить підґрунтям для другого шару покриття, що містить нанопористий вугільний матеріал, який і є електродом КПЕШ. КПЕШ, виготовлений у відповідності з цим винаходом, має ємність від 2650 до 2700Ф і опір, визначений імпедансним методом, менше 0,6мОм, що відповідає значенням сталої часу (RC-константи) біля 1,6 сек, хоч автори винаходу за мету ставили значення нижче 0,5 сек.

В патенті США [3] описано метод зменшення контактного опору між вугільними електродами і алюмінієвою фольгою (колектором струму) за рахунок приклеювання електродів до поверхні фольги за допомогою шару електропровідного адгезиву, товщина якого складає не більше 10мкм. Перед покриттям поверхню фольги протравлюють для шорсткості.

В патентах США [4, 5] розкривається спосіб зменшення контактного опору в КПЕШ шляхом нанесення на поверхню вугільного електроду тонкого шару алюмінію за допомогою методу плазмового осадження алюмінію в високому вакуумі. Через цей шар вугільні електроди приварювали до

алюмінієвого колектору струму. Такий спосіб виготовлення електродів забезпечує низький контактний опір (див. таблицю), що приводить до низьких значень постійної часу (~0,3 сек). Однак, недоліками цього способу є його трудомісткість та дороговизна.

Найбільш близьким до способу виготовлення електродів для КПЕШ та батарей, що пропонується в даному винаході, є спосіб, описаний в патенті [6]. В цьому патенті пропонується метод виготовлення електродів з низьким контактним опором, який базується на тому, що алюмінієвий колектор струму контактує з вугільним електродом через вуглецеві гранули. Твердий аморфний гранульований вуглець наноситься на поверхню алюмінієвої фольги і потім пресується за допомогою вальцювання або іншого подібного методу. В результаті тверді гранули проникають через оксидну плівку, що існує на поверхні фольги. Металевий колектор струму попередньо оброблюють, щоб розвинути його поверхню. Для виготовлення електродів для КПЕШ шар нанопористого вугільного матеріалу зі зв'язуючим наноситься на підготований як описано вище колектор струму. В цьому випадку контактний опір знижується в 2,5 рази в порівнянні з необробленою алюмінієвою фольгою. Однак питомий опір електродів, виготовлених таким чином, залишається досить значним - 70м·см<sup>2</sup>, що значно перевищує вимоги до високопотужних батарей та КПЕШ, здатних працювати в імпульсному режимі.

Тому в основу даного винаходу поставлено задачу розробки способу виготовлення електродів для батарей і конденсаторів подвійного електричного шару з низьким контактним опором між електродним матеріалом і колектором струму, що забезпечує низький внутрішній опір енергонакопичуючих пристроїв.

Поставлена задача досягається тим, що в способі виготовлення електродів, який включає виготовлення металевго колектора струму і поляризаційного електроду згідно з винаходом, в поверхню металевго колектора струму, вплавають частинки високопровідного вуглецевого матеріалу, який утворює перший вуглецевий шар.

Згідно з винаходом, для виготовлення колектору струму використовують металеву фольгу.

Крім того, перший вуглецевий шар на поверхні металевго колектору струму формують з вуглецевого матеріалу з високою електропровідністю, вплавленого в металевий колектор струму.

Частинки вуглецевого матеріалу з високою електропровідністю вплавають в металеву фольгу (колектор струму) за допомогою електроіскрового або електродугового методів, при цьому одним із двох електродів є вуглецевий електрод, а другим - фольга.

Відповідно до способу, поверхні металевго фольги надають шорсткості за допомогою механічних чи хімічних методів.

Вуглецеві частинки, вплавлені в поверхню металевго колектору струму, мають діаметр в діапазоні 0,01-50мкм.

Поляризаційний електрод виготовляють з вуглецевого матеріалу зі зв'язуючим.

Згідно з винаходом, поляризаційний електрод,

виготовлений з нанопористого вуглевмісного порошку зі зв'язуючим, наноситься на перший вуглецевий шар вальцюванням, пресуванням чи шлікерним литтям.

Поляризаційний електрод виготовляють із оксидів або сульфідів металів, змішаних з електропровідною добавкою і зв'язуючим.

Відповідно до заявленого технічного рішення, на перший шар вуглецевих частинок, вплавлених в поверхню металевго колектору струму, наносять проміжний шар вуглецевого порошку з високою електропровідністю, після чого на сформовану таким чином поверхню наносять поляризаційний електрод методом вальцювання, пресування чи шлікерного лиття.

Заявлюваний спосіб здійснюється слідуючим чином. Металеву фольгу установлюють в якості одного із електродів в електроіскровому або електродуговому пристрої. Стержень із вуглевмісного матеріалу використовують в якості протилежного електроду. При використанні електроіскрового методу вплавлення вуглецевих часток в поверхню колектору струму з метою формування першого вуглецевого шару вуглецевий (наприклад, графітовий) стержень рухається вгору і вниз біля поверхні металевої фольги, утворюючи короткочасну іскру (фігура креслення 1). Під час проскоку іскри метал локально плавиться, вуглецева частинка відщеплюється від стержня і вплавляється в поверхню металу (фігура креслення 2). Під час електроіскрового чи електродугового осадження вуглецевих часток вуглецевий стержень або металева фольга можуть рухатись в горизонтальній площині таким чином, що електроіскровий пристрій стає подібним швейній машинці, утворюючи стібки вуглецевих часток, вплавлених в металеву поверхню колектору струму. Як можна бачити на фігурі креслення 4, при цьому відбувається збільшення поверхні металевої фольги поблизу точки вплавлення. Цей ефект призводить до збільшення площі контакту між колектором струму та поляризаційним електродом.

Вплавлені вуглецеві частинки повинні виступати над поверхнею металевої фольги (колектору струму), що має "якорний ефект" при нанесенні поляризаційного електроду на поверхню колектору струму методами шлікерного лиття, пресування чи вальцювання (фігура креслення 3). Для підсилення "якорного ефекту", а також збільшення площі контакту поверхня металевої фольги робиться шорхуватою за допомогою любого з загальноприйнятих методів механічної або хімічної обробки поверхні з метою збільшення її площі. Як приклад можна навести вальцювання з наждаковим папером, хімічне або електрохімічне травлення поверхні.

У відповідності з даним винаходом, поляризаційні електроди виготовляються з вуглевмісного матеріалу, наприклад, нанопористого вугільного порошку (при виготовленні КПЕШ) або графіту, оксидів або сульфідів металів, змішаних з електропровідною добавкою, наприклад, графітовим порошком або ацетиленовою сажею (при виготовленні літєвих батарей), зі зв'язуючим. Поляризаційний електрод наноситься на колектор струму методами вальцювання, пресування або шлікер-

ного лиття.

Спосіб виготовлення електродів для батарей та конденсаторів подвійного електричного шару, згідно даного винаходу, включає також нанесення між першим вуглецевим шаром, що складається з вуглецевих частинок, вплавлених в поверхню металевго колектору струму, та поляризаційним електродом проміжного шару вуглецевого порошку з високою електропровідністю, наприклад, графіту або ацетиленової сажі. Завдяки цьому можна значно зменшити електричний контактний опір між першим вуглецевим шаром з частинками, вплавленими в металевий колектор струму, і поляризаційним електродом батареї або КПЕШ.

У відповідності з метою даного винаходу пропонується простий і дешевий спосіб виготовлення електродів для батарей і КПЕШ.

Короткий опис фігур креслення

На фігурі креслення 1 показана схема електроіскрового методу для вплавлення вуглецевих частинок в металеву фольгу: 1 - електроіскрова установка; 2 - вуглецевий стержень в якості одного електроду; 3 - металева фольга (колектор струму) в якості другого електроду.

На фігурі креслення 2 схематично показаний поперечний розріз металевої фольги (колектор струму), легованої вуглецевими частинками, які вплавлені в поверхню металу: 1 - легування з одного боку; 2 - двохстороннє легування.

На фігурі креслення 3 схематично показаний поперечний розріз електроду для батарей і КПЕШ, виготовленого у відповідності з даним винаходом: 1 - металевий колектор струму; 2 - шар вуглецевих частинок, вплавлених в металеву поверхню; 3 - поляризаційний електрод, виготовлений з вуглевмісного матеріалу, наприклад, нанопористого вугільного порошку (при виготовленні КПЕШ) або графіту, оксидів або сульфідів металів, змішаних з електропровідною добавкою, наприклад, графітовим порошком або ацетиленовою сажею (при виготовленні літєвих батарей), зі зв'язуючим.

На фігурі креслення 4 показане збільшене зображення поверхні металу з вплавленими в неї вуглецевими частинками, яке спостерігається за допомогою мікроскопу.

Фігура креслення 5 ілюструє метод вимірювання електричного опору електродів, згідно якого через алюмінієвий колектор струму, поляризаційний електрод і платинову фольгу, які стиснуті постійним тиском, пропускається постійний струм і за допомогою вольтметра з високим вхідним опором вимірюється падіння потенціалу між двома металевими фольгами.

Даний винахід можна проілюструвати наведеними нижче нелімітуючими прикладами.

Приклади реалізації винаходу.

Приклад 1

Плоску алюмінієву фольгу товщиною 20мкм притискали до мідної пластинки рамкою, зробленою з нержавіючої сталі з прямокутним вікном розмірами 35х45мм. За допомогою електроіскрової установки, в якій позитивний електрод був виготовлений з графітового стержня, легували алюмінієву фольгу (негативний електрод) графітовими частинками через вікно рамки. Протягом процесу легування величину струму підтримували на рівні

0,6А, тривалість процесу складала 6 хвилин. В результаті одержували шар графітового покриття, вплавленого в поверхню алюмінію, товщиною 3-5мкм. На алюмінієвий колектор струму, покритий графітовим шаром, наносили суспензію нанопористого вугільного порошку з полівінілідендифторидом PVDF (10% ваг.) в якості зв'язуючого, використовуючи методику шлікерного лиття. Після висушування і послідовного вальцювання товщина шару нанопористого вугілля складала приблизно 100мкм. Опір одержаного таким чином електрода вимірювали, використовуючи метод, описаний далі в тексті і схематично показаний на фігурі креслення 5. Результати вимірювання представлені в таблиці, рядок 1.

#### Приклад 2

Алюмінієву фольгу товщиною 60мкм декілька раз пропустили через вальці з наждаковим папером для того, щоб зробити її поверхню шорховатою. Після цього її притискали до мідної пластинки рамкою, зробленою з нержавіючої сталі з прямокутним вікном розмірами 35х45мм. За допомогою електроіскрової установки, в якій позитивний електрод був виготовлений з графітового стержня, легували шорховату алюмінієву фольгу (негативний електрод) графітовими частинками через вікно рамки. Протягом процесу легування величину струму підтримували між 0,6 і 1,0А, тривалість процесу складала 7 хвилин. В результаті одержували шар графітового покриття, вплавленого в поверхню алюмінію, товщиною 3-5мкм. Після цього на поверхню легуваної алюмінієвої фольги привальцювали суміш нанопористого вугільного порошку з політетрафторетиленом PTFE (7% ваг.) в якості зв'язуючого. Товщина утвореного таким чином шару нанопористого вугілля складала приблизно 100мкм. Опір одержаного електрода вимірювали, використовуючи метод, описаний далі в тексті і схематично показаний на фігурі креслення 5. Результати вимірювання представлені в таблиці, рядок 2.

#### Приклад 3

Поверхню алюмінієвої фольги товщиною 60мкм обробили як описано в прикладі 2, після чого її притискали до мідної пластини і легували поверхню графітовими частинками як описано в прикладах 1 і 2. Протягом процесу легування величину струму підтримували між 0,6 і 1,0А, тривалість процесу складала 8 хвилин. В результаті одержували шар графітового покриття, вплавленого в поверхню алюмінію, товщиною 3-5мкм. Після цього на отриману поверхню нанесли тонкий шар (1-2мкм) ацетиленової сажі, таким чином сформувавши композитний колектор струму. Під кінець на поверхню композитного колектору струму навальцювали суміш нанопористого вугільного порошку з PTFE (7% ваг.) в якості зв'язуючого. Товщина утвореного таким чином шару нанопористого вугілля складала приблизно 100мкм. Опір одержаного таким чином градієнтного електрода вимірювали, використовуючи метод, описаний далі в тексті і схематично показаний на фігурі креслення 5. Результати вимірювання представлені в таблиці, рядок 3.

Омічний опір нанопористих вугільних електродів, виготовлених у відповідності з даним винаходом як показано в прикладах 1-3, вимірювали по падінню потенціалу  $\Delta U$  між точками 1 і 2, як схематично показано на фігурі креслення 5. Платинова фольга, яка була з'єднана з верхньою стороною електрода, служила ще одним електричним контактом при проходженні струму через електрод. Вклад різних складових в сумарний опір (контактного опору між колекторною алюмінієвою фольгою і вугільним електродом  $R_{AL/C}$ , самого поляризаційного електрода  $R_C$  контактного опору між вугільним електродом і платиновою фольгою  $R_{Pt/C}$ ) розраховували, вимірюючи зальний опір при різних товщинах поляризаційного електрода і замінюючи алюмінієвий колектор на платинову фольгу. Результати вимірювань представлені в таблиці, де для порівняння наведені величини опору для електродів, вироблених іншими відомими способами.

Результати, представлені в таблиці, показують, що використання плоскої алюмінієвої фольги в якості колектора струму приводить до дуже високого контактного опору (біля  $20\text{м}\cdot\text{см}^2$ ). Якщо площу контакту збільшити за рахунок шорховатості поверхні металевого колектора, то контактний опір падає до  $0.60\text{м}\cdot\text{см}^2$ , проте ця величина залишається ще досить високою для використання таких систем в КПЕШ. Контактний опір можна значно знизити за рахунок вакуумного осадження шару алюмінію на поверхню поляризаційного електрода, а потім приварити цей шар до алюмінієвого колектору струму точечним зварюванням. Однак, цей відомий спосіб виготовлення електродів є досить дорогим і дуже трудоемним. З іншого боку, електроди, виготовлені способом згідно даного винаходу, мають контактний опір менший, ніж електроди, виготовлені з використанням вакуумного осадження алюмінію і послідовного точечного зварювання.

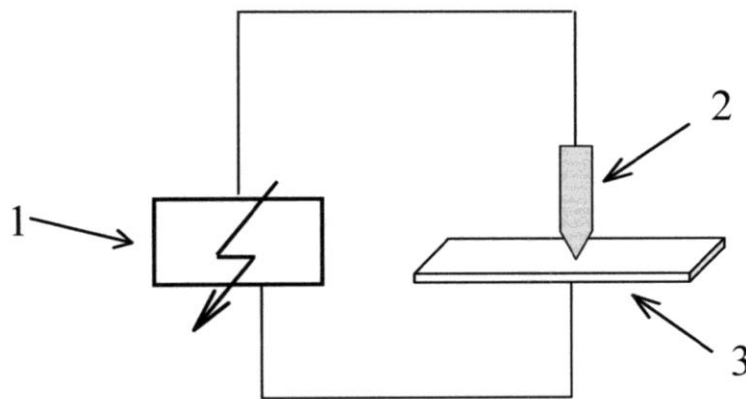
Таким чином, як видно з приведених результатів, спосіб виготовлення електродів для батарей і конденсаторів подвійного електричного шару, що є об'єктом даного винаходу, має суттєві переваги в порівнянні з відомими способами, а саме: низький контактний опір, що забезпечує високі експлуатаційні параметри енергонакопичуючих пристроїв (низький внутрішній опір і, як наслідок, високі значення потужності), простота і дешевизна.

#### Джерела інформації

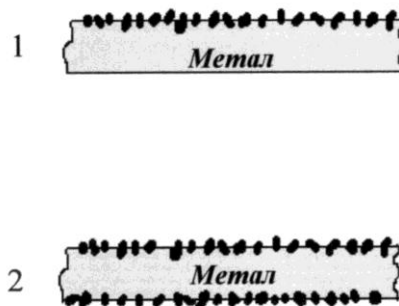
1. Патент США № 6808845 МКП H01M 004/60; H01M 004/58; H01G 009/00, 2004.
2. Патент США № 6643119 МКП H01G 009/00; H01G 002/10, 2003.
3. Патент США № 6831826 МКП H01G 009/00, 2004.
4. Патент США № 6602742 МКП H01L 021/335, 2003.
5. Патент США № 6697249 МКП H01G 009/00, 2004.
6. Патент США № 6447555 МКП H02G 009/00, H02G 009/02, 2002.

Питомий опір вугільних (C) електродів, виготовлених різними методами

Метод виготовлення електроду	Сумарний опір $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$	Вклад питомого контактного опору в загальний опір $\text{Al/C}$ , $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$
C-електрод з PVDF, нанесений на леговану Al фольгу (Приклад 1)	0,13 ( $\pm 0,02$ )	0,06 ( $\pm 0,02$ )
C-електрод з PTFE, нанесений на леговану Al фольгу (Приклад 2)	0,09 ( $\pm 0,01$ )	0,03 ( $\pm 0,01$ )
C-електрод з PTFE, нанесений на леговану Al фольгу з проміжним шаром графіту (Приклад 3)	0,07 ( $\pm 0,01$ )	<0,01
C-електрод, з'єднаний з колектором струму через шар твердого гранульованого вугілля (прототип)		1,22
C-електрод з PVDF, нанесений на рівну Al фольгу (аналог)	1,1-2,1	1-2
C-електрод з PTFE, нанесений на шорховату Al фольгу (аналог)	0,7 ( $\pm 0,2$ )	~0,6
C-електрод з PTFE, покритий Al в вакуумі і приварений до Al колектора струму (аналог)	0,09 ( $\pm 0,01$ )	0,03



Фіг.1



Фіг.2

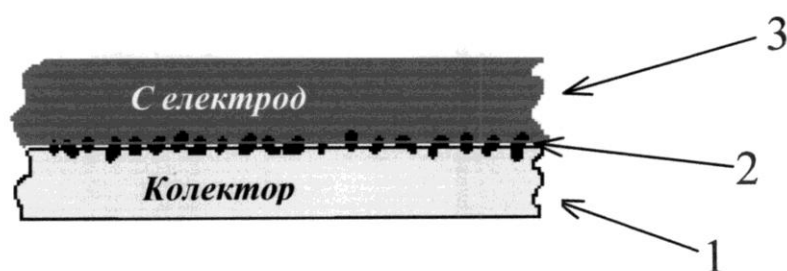


Fig.3

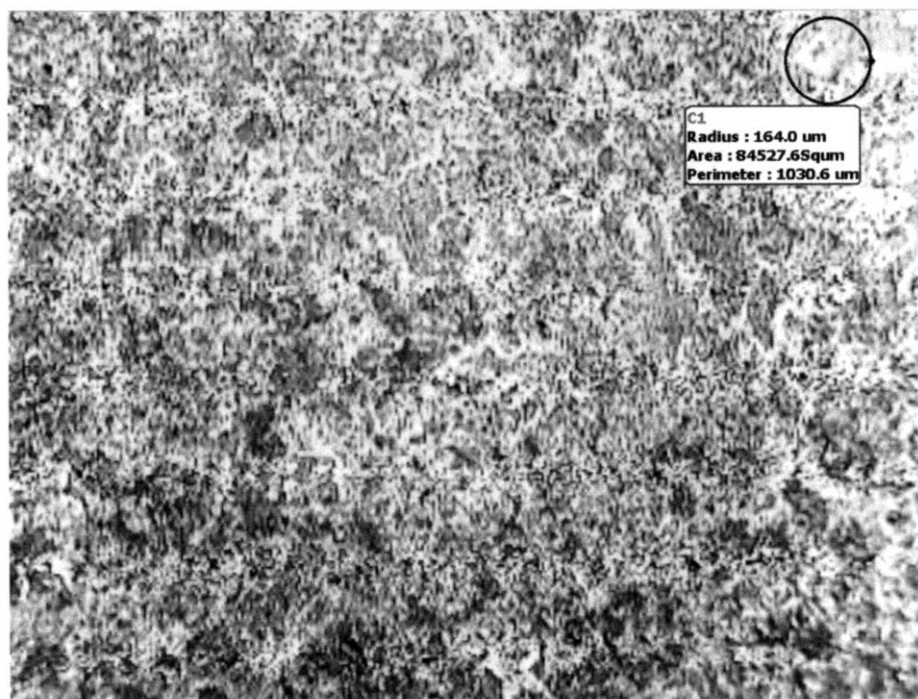
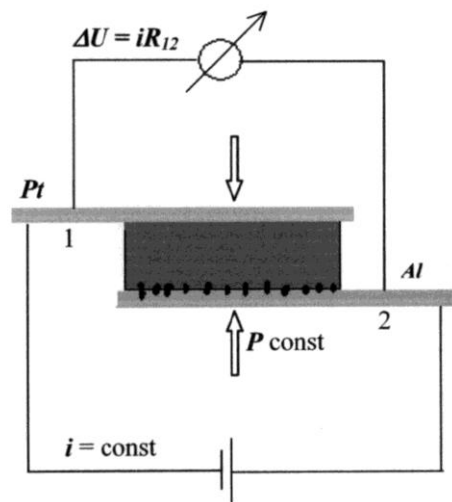


Fig.4



Фиг.5