



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
H01G 9/00 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2019104966, 21.02.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.02.2019

Дата регистрации:
01.07.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 21.02.2019

(45) Опубликовано: 01.07.2019 Бюл. № 19

Адрес для переписки:
121205, г. Москва, территория инновационного
центра "Сколково", ул. Нобеля, д. 5, оф. 125,
ООО "ЦИС "Сколково", Котлов Дмитрий
Владимирович

(72) Автор(ы):

Марченко Александр Петрович (RU),
Радугин Александр Владимирович (RU),
Перешивайлов Виталий Константинович
(RU),
Перевозникова Яна Валерьевна (RU),
Хван Валерий Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
«Углерод ЧГ» (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2018132255, 11.09.2018. US
6252762 B1, 26.06.2001. EA 25540 B1,
30.01.2017. US 20130180091 A1, 18.07.2013.

(54) АКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА

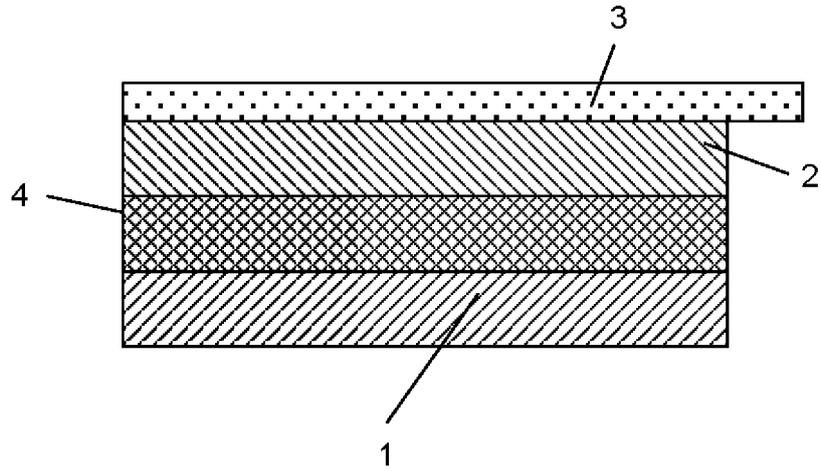
(57) Реферат:

Полезная модель относится к области электротехники и может быть использовано для изготовления активного электрода для суперконденсатора. Техническим результатом заявленной полезной модели является повышение удельной электроемкости. Активный электрод для суперконденсатора содержит подложку-сепаратор из нетканого полипропилена, при этом на поверхность подложки-сепаратора последовательно нанесены слой безводного

электролита в виде комплексного соединения соли LiClO₄ и N-метилпирролидона и слой композитного материала в виде модифицированных водорастворимыми эпоксидными смолами одностенных углеродных нанотрубок в матрице из смеси термоокисленного полиметилметакрилата и N-метилпирролидона, а на слое композитного материала закреплен токосъемник.

RU 190386 U1

RU 190386 U1



Фиг. 1

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Полезная модель относится к области электротехники и может быть использовано для изготовления активного электрода для суперконденсатора.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

5 Известен электрод для суперконденсатора, раскрытый в RU 2427052 С1, опубл. 20.08.2011. Известный электрод содержит электродный материал, нанесенный на алюминиевую фольгу методом прессования, при этом в качестве электродного материала получают из смеси, содержащей активный уголь, электропроводящую добавку и полимерное связующее с органическим растворителем.

10 Недостатком является низкое количество циклов заряда/заряда суперконденсатора. Кроме того, из уровня техники известен электрод для суперконденсатора, раскрытый в статье Панкратов Д.В. и др. // Гибкий тонкий суперконденсатор на основе композита из многостенных углеродных нанотрубок и электропроводящего полианилина // Современные проблемы науки и образования, 2012, №4, прототип. Раскрытый в статье
15 электрод содержит электропроводящую подложку, на поверхность которой нанесен композитный материал, содержащий многостенные углеродные нанотрубки в матрице из полианилина (Панкратов Д.В. и др. // Гибкий тонкий суперконденсатор на основе композита из многостенных углеродных нанотрубок и электропроводящего полианилина // Современные проблемы науки и образования, 2012, №4, прототип).

20 Недостатком раскрытого вышестехнического решения, является то, что применение в электроде композитного материала, содержащего полианилин, является низкое количество циклов заряда/заряда суперконденсатора, количество циклов заряда\разряда не превышает 50000.

РАСКРЫТИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ

25 Задачей заявленной полезной модели является разработка активного электрода для суперконденсатора на основе однослойных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) в полимерной матрице из термоокисленного полиметилметакрилата (ПММА), который может быть нанесен на металлические токосъемники из алюминия, титана, меди или на подложку материала, используемого в качестве сепараторов.

30 Техническим результатом заявленной полезной модели является повышение циклов разряда/заряда суперконденсатора.

Указанный технический результат достигается за счет того, что активный электрод для суперконденсатора содержит подложку-сепаратор из нетканого полипропилена. При этом на поверхность подложки-сепаратора последовательно нанесены слой
35 безводного электролита в виде комплексного соединения соли LiClO_4 и N-МП и слой композитного материала в виде модифицированных водорастворимыми эпоксидными смолами ОСУНТ в матрице из смеси термоокисленного ПММА и N-метилпирролидона (N-МП), а на слое композитного материала закреплен токосъемник.

40 Композитный материал дополнительно содержит активированный уголь, который заменяют частью ОСУНТ, окисленными перекисью водорода, ввиду наличия сложностей получения и очистки ОСУНТ, поэтому для исключения указанных сложностей часть указанных ОСУНТ заменяют активированным углем.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

45 Полезная модель будет более понятной из описания, не имеющего ограничительного характера и приводимого со ссылками на прилагаемые чертежи, на которых изображено:

Фиг. 1 - Продольный разрез электрода для конденсатора.

1 - подложка-сепаратор; 2 - слой композитного материала; 3 - токосъемник; 4 - слой электролита.

ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ

Активный электрод для суперконденсатора содержит подложку-сепаратор (1) из нетканого полипропилена. При этом на поверхность подложки-сепаратора (1) последовательно нанесены слой электролита (4) в виде комплексного соединения соли LiClO_4 и N-МП и слой композитного материала (2) в виде модифицированных водорастворимыми эпоксидными смолами ОСУНТ в матрице из смеси термоокисленного ПММА и N-МП, а на слое композитного материала (2) закреплен токосъемник (3).

В качестве токосъемника (3) применяют медную, алюминиевую или титановую фольгу.

Заявленный активный электрод получают следующим образом.

Сначала получают дисперсию модифицированных водорастворимыми эпоксидными смолами ОСУНТ (далее модифицированные ОСУНТ) путем диспергирования модифицированных ОСУНТ в ацетоне в ультразвуковом концентраторе. В качестве водорастворимых эпоксидных смол используют водорастворимые эпоксидные смолы алифатического ряда ДЭГ-1, ТЭГ-1 и эпоксидно-гидантоиновую смолу ЭГ-10. Концентрация ОСУНТ в дисперсии составляет 0,2-0,4 вес. % (при концентрации ОСУНТ, выходящей за рамки заявленного интервала, происходит затухание ультразвука).; Диспергирование в ультразвуковом концентраторе осуществляли при частоте 20-22 КГц в течение 25-30 мин. При необходимости получали дисперсию смеси модифицированных ОСУНТ и активированного угля путем диспергирования модифицированных ОСУНТ в ацетоне в ультразвуковом концентраторе. Концентрация активированного угля в дисперсии составляет 20-50 мас. % от содержания модифицированных ОСУНТ.

Затем осуществляют смешение полученной дисперсии модифицированных ОСУНТ (или полученной дисперсии модифицированных ОСУНТ и активированного угля) с раствором термоокисленного ПММА в ацетоне при массовом содержании модифицированных ОСУНТ (или смеси модифицированных ОСУНТ и активированного угля) 20-70 мас. % в растворе термоокисленного ПММА в ацетоне при перемешивании высокоскоростной мешалкой в течение 10 мин при 20000 об/мин. После перемешивания осуществляют удалением ацетона путем его отгонки из полученной дисперсии, в результате получают смесь порошков модифицированных ОСУНТ и термоокисленного полиметилметакрилата (или смесь порошков модифицированных ОСУНТ, активированного угля и термоокисленного ПММА). Термоокисленный полимер получали путем термоокислительной деструкции при температуре 200°C ПММА с числом мономерных звеньев от $n=100$ (время окисления 2 часа) до $n=500$ (время окисления 1 час).

После чего осуществляют получение дисперсии смеси порошков модифицированных ОСУНТ и термоокисленного ПММА в тетрагидрофуране (ТГФ) (или смеси порошков модифицированных ОСУНТ, активированного угля и термоокисленного ПММА в ТГФ), путем добавления в ТГФ в указанной смеси порошков, с последующим добавлением в полученную дисперсию N-МП и последующим перемешиванием дисперсии высокоскоростной мешалкой в течение 10 мин при 20000 об/мин. Массовое содержание модифицированных ОСУНТ в полученной суспензии составляет 20-70 мас. %. Массовое соотношение ПММА / N-МП всегда оставалось 1/2 (это соотношение оптимально для набухания полимера в пластификаторе). В результате получают суспензию композитного материала в ТГФ, содержащую модифицированные ОСУНТ в матрице из смеси ПММА и N-МП (или модифицированные ОСУНТ и активированный

уголь в матрице из смеси ПММА и N-МП), при содержании модифицированных ОСУНТ в количестве 20-70 мас. %. При наличии в суспензии активированного угля, его содержание составило 20-50 мас. % по отношению к модифицированным ОСУНТ.

Затем осуществляли получение электролита на основе смеси соли LiClO_4 и N-МП.

5 Для этого соль LiClO_4 растворялась в ТГФ в мольном соотношении 1/3 при комнатной температуре, затем при комнатной температуре к растворенной соли добавляли N-МП в мольном соотношении 1/1 по отношению к растворенной соли, в результате чего образуется суспензия безводного электролита в виде комплексного соединения на
10 основе соли LiClO_4 и N-МП в ТГФ, при мольном соотношении $\text{LiClO}_4 : \text{N-МП} : \text{ТГФ} = 1:1:3$.

Далее осуществляли получение активного электрода суперконденсатора. Для этого одну из поверхностей большей площади подложки-сепаратора (1) в виде ленты из
15 нетканого полипропилена при помощи распыления наносят слой полученной суспензии безводного электролита (4) толщиной 30-50 мкм в виде комплексного соединения на основе соли LiClO_4 и N-МП в ТГФ, с последующей сушкой при комнатной температуре в течение 2-3 часов, в результате которой ТГФ полностью испаряется и
образуется подложка-сепаратор (1) со слоем электролита (4) толщиной 30-50 мкм в виде комплексного соединения на основе соли LiClO_4 и N-МП, при этом нанесенная
20 суспензия пропитывает поверхность подложки-сепаратора (1). Затем на слой электролита при помощи распыления наносят слой суспензии композитного материала (2) в ТГФ толщиной 50-100 мкм, содержащий модифицированные ОСУНТ в матрице из смеси ПММА и N-МП (или смесь модифицированных ОСУНТ и активированный уголь в матрице из смеси термоокисленный ПММА и N-МП), при содержании
25 модифицированных ОСУНТ в количестве 20-70 мас. %. При наличии в суспензии активированного угля, его содержание в суспензии составило 20-50 мас. % по отношению к модифицированным ОСУНТ. После чего на слой композитного материала (2) наносят токоъемник (3), который за счет высокой адгезии слоя композитного материала и последующей сушки при комнатной температуре в течение 2-3 часов закрепляется на
30 слое композитного материала (2). В результате сушки ТГФ полностью испаряется из слоя композитного материала (2).

В результате выше описанных операций образуется активный электрод, содержащий подложку-сепаратор (1), на поверхность которой последовательно нанесены слой
35 безводного электролита толщиной 30-50 мкм в виде комплексного соединения на основе соли LiClO_4 и N-МП, при мольном соотношении $\text{LiClO}_4 : \text{N-МП} = 1 : 1$, и слой композитного материала (2) с токоъемником (3), содержащий модифицированные водорастворимыми эпоксидными смолами ОСУНТ в матрице из смеси термоокисленного ПММА и N-МП или смесь активированного угля и модифицированных водорастворимыми эпоксидными смолами ОСУНТ в матрице из
40 смеси термоокисленного ПММА и N-МП. Содержание модифицированных ОСУНТ в композитном материале составляет 20-70 мас. %. При наличии в композитном материале активированного угля, его содержание составляет 20-50 мас. % по отношению к модифицированным ОСУНТ. Соотношение ПММА к N-МП в матрице составляет 1/2. Таким образом, композитный материал содержит следующие компоненты (без активированного угля): модифицированные ОСУНТ - 20-70 мас. %; ПММА - 10,0-26,7
45 мас. % и N-МП - 20,0-53,3%. При наличии активированного угля, композитный материал, содержит: смесь активированного угля и модифицированных ОСУНТ - 20-70 мас. %; ПММА - 10,0-26,7 мас. % и N-МП - 20,0-53,3 мас. %. Смесь активированного угля и

модифицированных ОСУНТ содержит активированный уголь в количестве 20-50 мас. %.

Пример 1

5 Сначала получают дисперсию модифицированных ОСУНТ путем диспергирования модифицированных ОСУНТ в ацетоне в ультразвуковом концентраторе. Концентрация ОСУНТ в дисперсии составляет 0,2 вес.% (при концентрации ОСУНТ, выходящей за рамки заявленного интервала, происходит затухание ультразвука). Диспергирование в ультразвуковом концентраторе осуществляли при частоте 20 КГц в течение 25 мин.

10 Затем осуществляют смешивание полученной дисперсии модифицированных ОСУНТ в ацетоне с ПММА при массовом соотношении модифицированных ОСУНТ к термоокисленному ПММА, обеспечивающий содержание ОСУНТ в дисперсии 20 мас. %, с последующим перемешиванием высокоскоростной мешалкой в течение 10 мин при 20000 об/мин. После перемешивания осуществляют удалением ацетона путем его отгонки из полученной дисперсии, в результате получают смесь порошков модифицированных
15 ОСУНТ и термоокисленного полиметилметакрилата, при содержании ОСУНТ в смеси 20 мас. %.

После чего осуществляют получение дисперсии смеси порошков модифицированных ОСУНТ и термоокисленного ПММА ТГФ, путем добавления в ТГФ в указанные смеси порошков, с последующим добавлением в полученную дисперсию N-МП и последующим
20 перемешиванием дисперсии высокоскоростной мешалкой в течение 10 мин при 20000 об/мин. Массовое соотношение ПММА / N-МП всегда оставалось 1/2 (это соотношение оптимально для набухания полимера в пластификаторе). В результате получают суспензию композитного материала в ТГФ, содержащую модифицированные ОСУНТ в матрице из смеси ПММА и N-МП, при содержании модифицированных ОСУНТ в
25 количестве 20 мас. %.

Затем осуществляли получение электролита на основе смеси соли LiClO_4 и N-МП. Для этого соль LiClO_4 растворялась в ТГФ в мольном соотношении 1/3 при комнатной температуре, затем при комнатной температуре к растворенной соли добавляли N-МП
30 в мольном соотношении 1/1 по отношению к растворенной соли, в результате чего образуется суспензия безводного электролита в виде комплексного соединения на основе соли LiClO_4 и N-МП в ТГФ, при мольном соотношении LiClO_4 : N-МП : ТГФ = 1:1:3.

Далее осуществляли получение активного электрода суперконденсатора. Для этого
35 одну из поверхностей большей площади подложки-сепаратора (1) в виде ленты из нетканого полипропилена при помощи распыления наносят слой суспензии безводного электролита (4) толщиной 30 мкм в виде комплексного соединения на основе соли LiClO_4 и N-МП в ТГФ, при мольном соотношении LiClO_4 : N-МП : ТГФ = 1:1:3, с последующей сушкой при комнатной температуре в течение 2 часов, в результате
40 которой ТГФ полностью испаряется и образуется подложка-сепаратор (1) со слоем электролита (4) толщиной 30 мкм в виде комплексного соединения на основе соли LiClO_4 и N-МП, при этом нанесенная суспензия пропитывает поверхность подложки-сепаратора (1). Затем на слой электролита при помощи распыления наносят слой суспензии композитного материала (2) в ТГФ толщиной 50 мкм, содержащий модифицированные
45 ОСУНТ в матрице из смеси ПММА и N-МП при содержании модифицированных ОСУНТ в количестве 20 мас. %. После чего на слой композитного материала (2) наносят токосъемник (3), который за счет высокой адгезии слоя композитного материала и последующей сушки при комнатной температуре в течение 2 часов закрепляется на

слое композитного материала (2). В результате сушки ТГФ полностью испаряется из слоя композитного материала (2).

В результате выше описанных операций образуется активный электрод, содержащий подложку-сепаратор (1), на поверхность которой последовательно нанесены слой безводного электролита толщиной 30 мкм в виде комплексного соединения на основе соли LiClO_4 и N-МП, при мольном соотношении $\text{LiClO}_4 : \text{N-МП} = 1:1$, и слой композитного материала (2) толщиной 50 мкм с токоъемником (3), содержащий модифицированные водорастворимыми эпоксидными смолами ОСУНТ в матрице из смеси термоокисленного ПММА и N-МП. Содержание компонентов в композитном материале составляет: модифицированные ОСУНТ - 20 мас. %; ПММА - 26,7 мас. % и N-МП - 53,3 мас. %. Эксперименты показали, что количество циклов разряда/заряда при использовании в суперконденсаторе заявленного электрода составляет 80000.

Пример 2

Пример 2 аналогичен примеру 1 за исключением того, что: получают дисперсию модифицированных ОСУНТ в ацетоне с концентрацией ОСУНТ 0,3 вес.%; смешивание полученной дисперсии модифицированных ОСУНТ в ацетоне с ПММА осуществляют при массовом соотношении модифицированных ОСУНТ к термоокисленному ПММА, обеспечивающем содержание ОСУНТ в дисперсии 40 мас. %; получают смесь порошков модифицированных ОСУНТ и термоокисленного полиметилметакрилата с содержанием ОСУНТ в смеси 40 мас. %; получают суспензию композитного материала в ТГФ, содержащую модифицированные ОСУНТ в матрице из смеси ПММА и N-МП, при содержании модифицированных ОСУНТ в количестве 40 мас. %.

По примеру 2, в отличие от примера 1, получают активный электрод, в котором содержание компонентов в композитном материале составляет: модифицированные ОСУНТ - 40 мас. %; ПММА - 20 мас. % и N-МП - 40 мас. %. Эксперименты показали, что количество циклов разряда/заряда при использовании в суперконденсаторе заявленного электрода составляет 90 000.

Пример 3

Пример 3 аналогичен примеру 1 за исключением того, что: получают дисперсию модифицированных ОСУНТ в ацетоне с концентрацией ОСУНТ 0,4 вес.%; смешивание полученной дисперсии модифицированных ОСУНТ в ацетоне с ПММА осуществляют при массовом соотношении модифицированных ОСУНТ к термоокисленному ПММА, обеспечивающем содержание ОСУНТ в дисперсии 70 мас. %; получают смесь порошков модифицированных ОСУНТ и термоокисленного полиметилметакрилата с содержанием ОСУНТ в смеси 70 мас. %; получают суспензию композитного материала в ТГФ, содержащую модифицированные ОСУНТ в матрице из смеси ПММА и N-МП, при содержании модифицированных ОСУНТ в количестве 70 мас. %.

По примеру 3, в отличие от примера 1, получают активный электрод, в котором содержание компонентов в композитном материале составляет: модифицированные ОСУНТ - 70 мас. %; ПММА - 70 мас. % и N-МП - 20 мас. %. Эксперименты показали, что количество циклов разряда/заряда при использовании в суперконденсаторе заявленного электрода составляет 100000.

Пример 4

Пример 4 аналогичен примеру 1 за исключением того, что: получают дисперсию, содержащую смесь активированного угля и модифицированных ОСУНТ, в ацетоне с концентрацией ОСУНТ 0,25 вес.%; при этом содержание активированного угля в смеси составляет 30 мас. % по отношению к модифицированным ОСУНТ. Смешивание полученной дисперсии, содержащую смесь активированного угля и модифицированных

ОСУНТ, в ацетоне с ПММА осуществляют при массовом соотношении смеси модифицированных ОСУНТ и активированного угля в суспензии 30 мас. %, при этом содержание активированного угля в смеси составляет 30 мас. % по отношению к модифицированным ОСУНТ; получают смесь порошков модифицированных ОСУНТ, активированного угля и термоокисленного полиметилметакрилата с содержанием модифицированных ОСУНТ и активированного угля в смеси порошков 30 мас. %, при этом содержание активированного угля в смеси составляет 30 мас. % по отношению к модифицированным ОСУНТ; получают суспензию композитного материала в ТГФ, содержащую смесь активированного угля и модифицированных ОСУНТ в матрице из смеси ПММА и N-МП, при содержании смеси модифицированных ОСУНТ и активированного угля в матрице в количестве 30 мас. %, при этом содержание активированного угля в смеси составляет 30 мас. % по отношению к модифицированным ОСУНТ.

По примеру 4, в отличие от примера 1, получают активный электрод, в котором содержание компонентов в композитном материале составляет: смесь модифицированных ОСУНТ и активированного угля - 30 мас. %; ПММА - 23,3 мас. % и N-МП - 46,7%, при этом содержание активированного угля по отношению к модифицированным ОСУНТ. Эксперименты показали, что количество циклов разряда/заряда при использовании в суперконденсаторе заявленного электрода составляет 70000.

Таким образом, заявленный электрод для суперконденсатора по сравнению электродом по прототипу позволяет увеличить количество циклов разряда/заряда с 50000 до 100000.

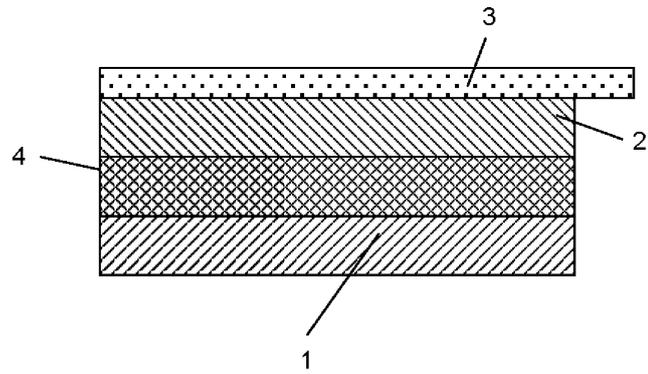
Полезная модель была раскрыта выше со ссылкой на конкретный вариант его осуществления. Для специалистов могут быть очевидны и иные варианты осуществления полезной модели, не меняющие его сущности, как она раскрыта в настоящем описании.

Соответственно, полезную модель следует считать ограниченным по объему только нижеследующей формулой изобретения.

(57) Формула полезной модели

1. Активный электрод для суперконденсатора, содержащий подложку-сепаратор из нетканого полипропилена, при этом на поверхность подложки-сепаратора последовательно нанесены слой безводного электролита в виде комплексного соединения соли LiClO_4 и N-метилпирролидона и слой композитного материала в виде модифицированных водорастворимыми эпоксидными смолами одностенных углеродных нанотрубок в матрице из смеси термоокисленного полиметилметакрилата и N-метилпирролидона, а на слое композитного материала закреплен токосъемник.

2. Активный электрод по п. 1, отличающийся тем, что композитный материал дополнительно содержит активированный уголь.



Фиг. 1