



(51) МПК  
*H01G 11/26* (2013.01)  
*C01B 32/174* (2017.01)  
*B82B 3/00* (2006.01)  
*B82Y 40/00* (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*C01B 32/174* (2018.08); *B82B 3/00* (2018.08); *B82Y 40/00* (2018.08); *H01G 11/26* (2018.08)

(21) (22) Заявка: 2018132255, 11.09.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 11.09.2018

Дата регистрации:  
 24.04.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.09.2018

(45) Опубликовано: 24.04.2019 Бюл. № 12

Адрес для переписки:

143026, Москва, ул. территория  
 инновационного центра "Сколково", 4, ООО  
 "ЦИС "Сколково"

(72) Автор(ы):

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

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью  
 "Углерод ЧГ" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
 о поиске: ДЫШИН А.А. и др.  
 "Армирование полиметилметакрилата  
 различных молекулярных масс  
 диффузионным внедрением одностенных  
 углеродных нанотрубок в среде  
 сверхкритического диоксида углерода",  
 Журнал физической химии, #10, т.91, с.1740-  
 1747. RU 2645007 C1, 15.02.2018. RU 2490204  
 C1, 20.08.2013. US 2006058443 A1, 16.03.2006.  
 US 2008176071 A1, 24.07.2008.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ АКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА  
 СУПЕРКОНДЕНСАТОРА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения композитного материала для активного электрода суперконденсатора (СК), содержащего матрицу из термоокисленного полиметилметакрилата и наполнителя из одностенных углеродных нанотрубок. Способ получения композитного материала для активного электрода СК включает следующие этапы: диспергирование одностенных углеродных нанотрубок в ацетоне в ультразвуковом концентраторе; смешивание полученной дисперсии одностенных углеродных нанотрубок

с раствором термоокисленного полиметилметакрилата в ацетоне, с последующим удалением ацетона путем его отгонки из полученной дисперсии; получение дисперсии смеси порошков одностенных углеродных нанотрубок и полиметилметакрилата в тетрагидрофуране, с последующим добавлением в полученную дисперсию N-метилпирролидона и с последующим перемешиванием дисперсии. Изобретение позволяет получать композитный полимерный материал с высокими электрохимическими свойствами. 1 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(19) **RU** (11) **2 686 115<sup>(13)</sup> C1**

(51) Int. Cl.  
*H01G 11/26* (2013.01)  
*C01B 32/174* (2017.01)  
*B82B 3/00* (2006.01)  
*B82Y 40/00* (2011.01)

(52) CPC

*C01B 32/174 (2018.08); B82B 3/00 (2018.08); B82Y 40/00 (2018.08); H01G 11/26 (2018.08)*(21) (22) Application: **2018132255, 11.09.2018**(24) Effective date for property rights:  
**11.09.2018**Registration date:  
**24.04.2019**

Priority:

(22) Date of filing: **11.09.2018**(45) Date of publication: **24.04.2019** Bull. № 12

Mail address:

**143026, Moskva, ul. territoriya innovatsionnogo  
tsentra "Skolkovo", 4, OOO "TSIS "Skolkovo"**

(72) Inventor(s):

**Marchenko Aleksandr Petrovich (RU),  
Radugin Aleksandr Vladimirovich (RU),  
Pereshivajlov Vitalij Konstantinovich (RU),  
Khvan Valerij Anatolevich (RU),  
Perevoznikova Yana Valerevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu  
"Uglerod CHG" (RU)**(54) **METHOD OF PRODUCING COMPOSITE MATERIAL FOR ACTIVE ELECTRODE OF SUPERCAPACITOR**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing composite material for an active electrode of a supercapacitor (SC) containing a matrix of thermally oxidised polymethyl methacrylate and a filler made from single-layer carbon nanotubes. Method of producing composite material for active electrode SC includes the following stages: dispersion of single-layer carbon nanotubes in acetone in ultrasonic concentrator; mixing the obtained dispersion of single-layer carbon nanotubes with a solution of thermally oxidised

polymethyl methacrylate in acetone, followed by removal of acetone by distillation thereof from the obtained dispersion; obtaining a dispersion of a mixture of powders of single-layer carbon nanotubes and polymethyl methacrylate in tetrahydrofuran, followed by addition of N-methylpyrrolidone to the obtained dispersion and mixing the dispersion thereafter.

EFFECT: invention enables to obtain a composite polymer material with high electrochemical properties.

1 cl, 1 tbl

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Изобретение относится к способу получения композитного материала для активного электрода (АЭ) суперконденсатора (СК), содержащего матрицу из полиметилметакрилата (ПММА) и наполнителя из однослойных углеродных нанотрубок (ОСУНТ).

## УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

СК являются перспективными благодаря их высокой эффективности, длительной циклируемости, простоте и экологической безопасности основных компонентов. Накопление энергии в СК происходит в результате адсорбции ионов электролита (двойнослойная ёмкость). В этом случае заряд накапливается на границе раздела фаз, поэтому материал электрода должен обладать высокой площадью поверхности. Традиционным электродным материалом СК является активированный уголь. По мнению специалиста, в этой области, например, г-на Калерта (Dr. Kahlert), СК следует считать конденсаторы с удельной емкостью минимум 10 фарад/гр. Благодаря высокой удельной емкости и плотности энергии, СК используются как источник кратковременного электропитания в электронных устройствах. Их также очень широко используют в системах бесперебойного электропитания. Преимуществом является то, что они обеспечивают мгновенную мощность в критических областях применения.

Другие углеродные материалы привлекают внимание исследователей благодаря высокой электропроводности, прочности, химической устойчивости и многообразию структур, что делает их перспективными для создания более эффективных электродов. В настоящее время активно изучаются: однослойные и многослойные углеродные нанотрубки; восстановленный оксид графена; карбидный активированный углерод; полиакрилонитриловое волокно, подвергнутое карбонизации и активации; активированный углеродный волокнистый материал; активированная углеродная ткань марки СН-900 (Япония), композит полианилина с однослойными нанотрубками, электроосаждённый на углеродную бумагу.

Использование нетрадиционных углеродных материалов, например, однослойных и многослойных углеродных нанотрубок пока ограничено их высокой стоимостью, использование композитов на основе полианилина ограничивается плохой растворимостью последнего. Углеродные ткани типа бусофита имеют плохую проводимость, толщина таких тканей 1.5-2 мм, что влечет за собой большие габариты СК.

Известен способ получения композитного материала для электрода СК, раскрытый в RU 2495509 C1, опубл. 10.03.2013. Известный способ включает синтез электропроводящих полимеров или их замещенных производных в процессе окислительной полимеризации соответствующих мономеров на поверхности углеродных материалов. Причем полимеризацию проводят в присутствии растворенных в реакционной смеси фермента лакказы, кислых допантов, окислителя и редокс-медиатора ферментативной реакции.

Недостатком известного способа является то, что он многостадийный и длительный по времени получения конечного продукта (массы АЭ). Известно также, что электропроводящие полимеры типа полианилина быстро деградируют при циклах заряд/разряд.

Кроме того, из уровня техники известен способ получения материала для АЭ на основе углеродных нанотрубок, связанных полимерной матрицей (А.Ю.Воробьев. Технологические основы создания углеродных электродов суперконденсаторов с применением нанотрубок. Диссертация на соискание ученой степени кандидата

технических наук. Воронеж 2016, прототип).

Недостатком указанного выше способа является то, что процесс получения АЭ включает большое количество стадий (21) и является технологически сложным.

#### РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

5 Задачей заявленного изобретения является разработка способа получения материала для активных электродов на основе однослойных углеродных нанотрубок, капсулированных в полимерную матрицу из полиметилметакрилата, который может быть нанесен на металлические токосъемники из алюминия, титана, меди или на подложку материала, используемого в качестве сепараторов.

10 Техническим результатом изобретения является снижение энергозатрат при изготовлении композитного материала для активного электрода СК с сохранением высоких электрохимических характеристик электрода СК.

15 Указанный технический результат достигается за счет того, что способ получения композитного материала для активного электрода суперконденсатора включает следующие этапы:

- а) диспергирование ОСУНТ в ацетоне в ультразвуковом концентраторе;
- б) смешивание полученной дисперсии ОСУНТ с раствором термоокисленного полиметилметакрилата в ацетоне, с последующим удалением ацетона путем его отгонки из полученной дисперсии;
- 20 в) получение дисперсии смеси порошков ОСУНТ и полиметилметакрилата в тетрагидрофуране, с последующим добавлением в полученную дисперсию N-метилпирролидона и последующим перемешиванием дисперсии.

#### ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

25 Способ получения композитного материала для активного электрода СК осуществляют следующим образом.

Получают дисперсию ОСУНТ путем диспергирования однослойных углеродных нанотрубок в ацетоне в ультразвуковом концентраторе. Концентрация ОСУНТ в дисперсии составляет 0,1-0,5 вес. % (при концентрации ОСУНТ, выходящей за рамки заявленного интервала, происходит затухание ультразвука). Диспергирование в  
30 ультразвуковом концентраторе осуществляли при частоте 20-22 КГц в течение 25-30 мин.

Затем осуществляют смешение полученной дисперсии ОСУНТ с раствором термоокисленного полиметилметакрилата в ацетоне при соотношении от 1\1 до 7\1 при перемешивании высокоскоростной мешалкой в течение 10 мин при 20 000 об/мин. После  
35 перемешивания осуществляют удаление ацетона путем его отгонки из полученной дисперсии, в результате получают смесь порошков ОСУНТ и термоокисленного полиметилметакрилата. Термоокисленный полимер получали путем термоокислительной деструкции при температуре 200<sup>0</sup>С ПММА с числом мономерных звеньев от n=100 (время окисления 2 часа) до n=500 (время окисления 1 час).

40 После чего осуществляют получение дисперсии смеси порошков ОСУНТ и ПММА в тетрагидрофуране (ТГФ), с последующим добавлением в полученную дисперсию N-метилпирролидона (N-МП) и последующим перемешиванием дисперсии высокоскоростной мешалкой в течение 10 мин при 20 000 об/мин. Как отмечалось выше соотношение ОСУНТ\ПММА варьировалось от 1\1 до 7\1. Соотношение  
45 ПММА\N-МП всегда оставалось 1\2.

Это соотношение оптимально для набухания полимера в пластификаторе. Далее полученную дисперсию наносили на токосъемники из алюминиевой, титановой или медной фольги, или сепараторного материала (лента из нетканого полипропилена) для

СК и осуществляли сушку нанесенного покрытия. Толщина нанесенного покрытия из дисперсии составляла 50-100 мкм. Полученную дисперсию до нанесения на токосъемники можно хранить в закрытой таре в течение месяца.

#### Пример 1 (сравнительный)

5 Осуществляли диспергирование ОСУНТ в ацетоне в ультразвуковом концентраторе с частотой 22 КГц в течение 30 минут, с получением дисперсии ОСУНТ с концентрацией ОСУНТ 0,2 вес. %. Далее дисперсию ОСУНТ смешивали с ацетоновым раствором ПММА с числом мономерных звеньев  $n=5000$  (не термоокисленный полимер) с соотношением ОСУНТ\ ПММА = 7\1 и тщательно перемешивали высокоскоростной мешалкой при 20 000 об\мин в течение 10 минут. Затем из полученной смеси отгоняли  
10 весь ацетон, с получением смеси порошков ОСУНТ и ПММА. Далее к смеси порошков ОСУНТ и ПММА добавляли ТГФ, а затем пластификатор – N-МП. Конечный состав ОСУНТ\ПММА \N-МП равнялся 7\1\2. или 70% массовых ОСУНТ, 10% ПММА и 20% метилпирролидона. Дисперсию композитного материала наносили на токосъемники  
15 из алюминиевой, титановой или медной фольги с последующей сушкой покрытия. При сушке наблюдалось отслоение материала АЭ от подложки, что свидетельствовало о плохой адгезии и не позволяло снимать вольтамперные характеристики электрода.

Дисперсии композитного материала с другими заявленными содержаниями компонентов получали как описано в примере 1.

#### 20 Пример 2

Осуществляли диспергирование ОСУНТ в ацетоне в ультразвуковом концентраторе с частотой 22 КГц в течение 30 минут, в результате чего получали дисперсию ОСУНТ с концентрацией ОСУНТ 0.5 вес. %. Далее дисперсию ОСУНТ смешивают с ацетоновым раствором термоокисленного ПММА с числом мономерных звеньев  $n=500$  с  
25 соотношением ОСУНТ \ПММА = 3\1 и тщательно перемешивали высокоскоростной мешалкой при 20 000 об\мин в течение 10 минут. Затем из смесей отгонялся весь ацетон, с получением смеси порошков ОСУНТ и ПММА. Далее к смеси порошков ОСУНТ и ПММА добавляли ТГФ, а затем пластификатор – N-МП. Конечный состав включал  
30 ОСУНТ\ПММА \ N-МП = 3\1\2 или 50% массовых ОСУНТ, 16,66% и 33,33% N-МП. Дисперсию композитного материала наносили на токосъемники из алюминиевой, титановой или медной фольги с последующей сушкой покрытия. При сушке не  
наблюдалось отслоение материала АЭ от подложки, что свидетельствовало о хорошей адгезии и позволяло снимать вольтамперные характеристики электрода. Все данные экспериментов по вольтамперным характеристикам приведены в таблице 1, в которой  
35 раскрыта средняя удельная электроемкость ( $C_{cp}$ ) композитного материала для АЭ от содержания ОСУНТ в композиционном материале. Данные вольтамперных характеристик получены при различных напряжениях на токосъемниках.

Таблица 1

Содержание ОСУНТ, мас. %	Напряжение на токосъемнике, В	
	2,0	3,0
	$C_{cp}$ , Ф/г	$C_{cp}$ , Ф/г
5	1,9	2,8
10	4,1	5,8
15	6,8	9,7
25	13,9	19,7
50	30,5	43,6
70	42,9	61,3

Экспериментально установлено, что количество мономерных звеньев

термоокисленного ПММА не влияет на удельную электроемкость.

Таким образом, заявленное изобретение по сравнению с наиболее близким аналогом позволяет снизить энергозатраты при получении дисперсии композитного материала, а также получить высокие электрохимические характеристики. Изобретение было раскрыто выше со ссылкой на конкретный вариант его осуществления. Для специалистов могут быть очевидны и иные варианты осуществления изобретения, не меняющие его сущности, как она раскрыта в настоящем описании. Соответственно, изобретение следует считать ограниченным по объему только ниже следующей формулой изобретения.

10

(57) Формула изобретения

Способ получения композитного материала для активного электрода суперконденсатора, включающий следующие этапы:

- а) диспергирование однослойных углеродных нанотрубок в ацетоне в ультразвуковом концентраторе;
- б) смешивание полученной дисперсии однослойных углеродных нанотрубок с раствором термоокисленного полиметилметакрилата в ацетоне, с последующим удалением ацетона путем его отгонки из полученной дисперсии;
- в) получение дисперсии смеси порошков однослойных углеродных нанотрубок и полиметилметакрилата в тетрагидрофуране, с последующим добавлением в полученную дисперсию N-метилпирролидона и с последующим перемешиванием дисперсии.

25

30

35

40

45