

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **045719**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.12.20

(21) Номер заявки
202100025

(22) Дата подачи заявки
2021.02.01

(51) Int. Cl. **C08L 25/18** (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01)
C08L 41/00 (2006.01)
H01G 9/028 (2006.01)
H01M 4/137 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
C08F 8/38 (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01)

(54) **ПОЛИМЕРНАЯ ПОЛИХИНОН-ПОЛИТИОФЕНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА**

(31) **2020104641**

(32) **2020.01.31**

(33) **RU**

(43) **2021.10.29**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "САНКТ-
ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ" (СПбГУ) (RU)**

(56) US-B2-8721929
US-A1-2009036611
EP-B1-1834339

D.A. Lukyanov et al. Synthesis and electrochemical properties of poly(3,4-dihydroxystyrene) and its composites with conducting polymers, Synthetic Metals, 01.10.2019, 256, 116151, pp.1-5

Mia Sterby et al. Characterization of PEDOT-Quinone Conducting Redox Polymers for Water Based Secondary Batteries, Electrochimica Acta, 2017, 235, pp. 356-364

RU-C2-2402090
RU-C1-2584678
WO-A1-2017200936

(72) Изобретатель:

**Лукьянов Даниил Александрович,
Власов Петр Сергеевич, Апраксин
Ростислав Валерьевич, Толстопятова
Елена Геннадьевна, Левин Олег
Владиславович, Кондратьев
Вениамин Владимирович (RU)**

(74) Представитель:

**Матвеев А.А., Матвеева Т.И., Леонов
И.Ф. (RU)**

(57) Изобретение может быть использовано в области электроники, электрохромных материалов и материалов для аккумуляторов. Новизна изобретения заключается в новизне предлагаемой полимерной композиции, обусловленной использованием в качестве одного из компонентов анионного полимера поли(3,4-дигидрокситиролсульфоновой) кислоты, PDHS-SO₃H, содержащего орто-хиноновые группы. Техническим результатом изобретения является создание новой полимерной композиции на основе производных политиофена и поли(3,4-дигидрокситиролсульфоновой) кислоты, обладающей повышенной удельной энергоемкостью.

B1**045719****045719 B1**

Изобретение относится к электротехнической промышленности и может быть использовано для производства аккумуляторов и электрохромных устройств.

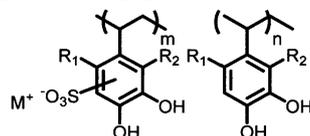
Известно большое число полимерных композиций на основе поликатионов политиофенов и полианионов поликислот, относящихся к классу проводящих полимеров. Такие композиции широко используются в электрохромных устройствах и электрохимических источниках тока. Однако крайне низкая удельная энергоёмкость таких композиций не позволяет использовать их в чистом виде в качестве активных электродных материалов в аккумуляторах [1], что вынуждает вводить в состав материала компоненты, повышающие удельную энергоёмкость материала. Чаще всего это неорганические соединения, такие как феррофосфаты лития [2].

Наиболее близким к заявленному изобретению является полимерная композиция PEDOT:PSS [3] состоящая из поликатиона поли(этилендиокситиофена) и полианиона поли(стиролсульфокислоты). Данная композиция относится к классу проводящих полимеров, обладающих высокой проводимостью, что позволяет использовать её в электрохимических источниках тока. Основным недостатком этой композиции является низкая удельная энергоёмкость.

Технической задачей данного изобретения является создание полимерной композиции на основе политиофена, обладающей повышенной удельной энергоёмкостью.

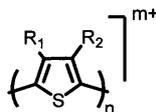
Техническим результатом изобретения является создание новой полимерной композиции на основе производных политиофена и производных поли(3,4-дигидрокситиолсульфоновой) кислоты, обладающей повышенной удельной энергоёмкостью.

Указанный технический результат достигается за счет использования в качестве анионного компонента полимерной композиции полимера общей формулы:

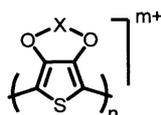


содержащего орто-хиноновые фрагменты, способные к обратимому окислению и восстановлению.

В качестве катионного компонента может быть использован полимер из класса политиофенов общей формулы:



где R_1 , R_2 - заместители из группы (-H, $-(CH_2)_aCH_3$ (где a находится в диапазоне от 0 до 25), $-O(CH_2)_aCH_3$ (где a находится в диапазоне от 0 до 25)), n находится в диапазоне от 5 до 50000, а m находится в диапазоне от 0 до n , или



где X - алкиленовый фрагмент вида $-CHR_1CHR_2-$, где R_1 , R_2 - заместители из группы (-H, $-(CH_2)_aCH_3$ (где a находится в диапазоне от 0 до 25), $-O(CH_2)_aCH_3$ (где a находится в диапазоне от 0 до 25), $-CH_2OH$).

Такие полимеры обладают высокой электронной проводимостью р-типа, что позволяет использовать их в составе композиций, используемых в качестве материалов для аккумуляторов и электрохромных устройств. В предлагаемых композициях политиофеновый полимер увеличивает электронную проводимость композиции и улучшает транспорт заряда.

Сущность заявляемого изобретения иллюстрируется фигурой, на которой представлены результаты проведенных исследований, подтверждающих достижение указанного выше технического результата.

На фигуре представлены нормированные на массу пленки циклические вольтамперограммы полимерных композиций PEDOT:PSS и новой полимерной композиции, записанные при скорости развертки потенциала 50 мВ/с в диапазоне от -0.20 до 0.75 В в 1М растворе $HClO_4$ в деионизированной воде.

Заявленное изобретение апробировано в лабораторных условиях Санкт-Петербургского государственного университета, в реальных условиях и в реальных режимах. Согласно данным представленным примеров, можно указать существенные признаки новой полимерной композиции по сравнению с известными аналогами, а именно: новизна состава композиции и её повышенная электрохимическая активность (удельная емкость в расчете на грамм) по сравнению с известными аналогами.

Пример 1.

Поли(3,4-дигидрокситиол) (1.36 г, $\bar{M}_w = 130000$, $D = 1.64$) растворили путем нагревания в 1,4-диоксане (50 мл) при $80^\circ C$ в течение 1 ч. После окончания растворения смесь охладил в ледяной бане, после чего при перемешивании на магнитной мешалке в инертной атмосфере по каплям добавили хлорсульфоновую кислоту (3.50 мл, 5.8 г, 50 ммоль). После добавления кислоты реакционную смесь нагрели

до комнатной температуры и перемешивали 72 ч.

Реакционную смесь осторожно вылили в водно-ледяную смесь (150 мл), после чего перемешивали при 80°C в течение 4 ч. В раствор добавили уксусную кислоту (0.2 мл), после чего раствор нейтрализовали сухим NaHCO_3 до достижения pH 9 по индикаторной бумаге. Раствор отфильтровали, фильтрат концентрировали в вакууме до объема около 20 мл и трижды диализовали против 5 л деионизованной воды с использованием Spectra/Por 6 (MWCO 8kD) мембраны. Диализованный раствор концентрировали, лиофилизовали и сушили в вакууме при 60°C в течение 24 часов. В результате получили продукт в виде светло-кремового лиофилизата (1.84 г, 77%).

Сигналы в спектре ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H (400 МГц, $\text{D}_2\text{O} + 2\% \text{MeCN}$) δ 5.30-7.50 (уш. м, 2H), 1.40 (уш. с, 3H).

Сигналы в Фурье-ИК спектре (KBr): 3435 (уш.), 2926, 1640 (уш.), 889.

Для оценки термической стабильности проводили синхронный термический анализ при в токе аргона при скорости нагрева 10К/мин. До 109°C происходило испарение связанной воды с потерей массы в 3.3%, после этого наблюдали медленную и плавную потерю массы полимера, предположительно за счет межцепной дегидратации, достигшую 5% при 197°C. Экзотермических пиков и фазовых переходов в интервале от 50 до 250°C не наблюдали.

Пример 2.

Синтез пленок полимерной композиции осуществлялся путем электрохимической полимеризации на стеклоглеродном электроде площадью 0.07 cm^2 из раствора 5 мМ 3,4-этилендиокситиофена и 10 мМ полученного в примере 1 продукта - натриевой соли поли(3,4-дигидрокситиолсульфоновой) кислоты, PDHS- SO_3Na в деионизованной воде. Электрохимическая полимеризация проводилась методом циклирования потенциала (30 циклов) при скорости развертки потенциала 50 мВ/с.

Пленки полученной полимерной композиции были исследованы методом циклической вольтамперометрии в растворах 1 М HClO_4 в деионизованной воде в трехэлектродной ячейке с платиновым вспомогательным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения.

Полученные результаты в сравнении с известной полимерной композицией представлены на фиг. Найденные средние величины удельной емкости для новой полимерной композиции были равны 54 ± 3 мАч/г, в то время как средняя величина удельной емкости известной полимерной композиции PE-DOT:PSS в аналогичных условиях составляла 22 ± 3 мАч/г.

Представленные в примерах и на фигуре результаты демонстрируют достижение указанного технического результата, а именно более чем двухкратное повышение емкости по сравнению с известными композициями.

Список использованной литературы:

[1] Lukyanov, D.A., Apraksin, R.V., Yankin, A.N., Vlasov, P.S., Levin, O.V., Tolstopjatova, E.G., Kondratiev, V.V., Synthetic Metals, 2019, 256, 116151

[2] Патент РФ № 2584678С1, дата приоритета 30.12.2014, МПК H01M4/52, H01M4/60, H01M10/0525 "Композитный катодный материал для литий-ионных батарей", правообладатель "Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет" (СПбГУ)"

[3] Патент Европейского бюро № 1834339В1, дата приоритета 29.12.2004, МПК H01B1/127, C08L65/00, C09D11/30, H01B1/122, C08L71/02, Y10T29/49115, Y10T428/24802 "Conductive polymer compositions in opto-electrical devices", правообладатель "Cambridge Display Technology Ltd CDT Oxford Ltd" (прототип полимерной композиции)

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Полимерная композиция для электрохимических источников тока, полученная электрохимической полимеризацией 3,4-этилендиокситиофена



из водного раствора натриевой соли поли(3,4-дигидрокситиролсульфоновой) кислоты.

