

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046027**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.02.01

(21) Номер заявки
202092496

(22) Дата подачи заявки
2019.04.16

(51) Int. Cl. **H01G 11/32** (2013.01)
H01G 11/36 (2013.01)
H01G 11/46 (2013.01)
H01G 11/60 (2013.01)
H01G 11/70 (2013.01)

(54) УСТРОЙСТВО ДЛЯ НАКОПЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОЕ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

(31) 102018000004596

(32) 2018.04.17

(33) IT

(43) 2021.02.12

(86) PCT/EP2019/059738

(87) WO 2019/201887 2019.10.24

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЭНИ С.П.А. (IT)

(72) Изобретатель:
Ламберти Андреа, Дзампато Массимо,
Карминати Стефано, Серрапедо Мара,
Гиго Арно Никола (IT)

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(56) US-A1-2017062143

US-A1-2017084401

ARNAUD GIGOT ET AL. "Mixed 1T-2H Phase MoS₂/Reduced Graphene Oxide as Active Electrode for Enhanced Supercapacitive Performance", ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES, vol. 8, no. 48, 21 November 2016 (2016-11-21), pages 32842-32852, XP055538507, US ISSN: 1944-8244, DOI: 10.1021/acsami.6b11290 page 32843, right-hand column, line 1 - page 32844, right-hand column, paragraph 1

US-A1-2018068803

US-A1-2013342962

(57) Устройство для накопления электрической энергии, в частности суперконденсатор, полезный для использования в условиях высоких температур, содержит коллекторы тока, несущие углеродную матрицу, модифицированную или допированную псевдоёмкостными материалами, включающими один или более из дихалькогенидов переходных металлов, оксидов переходных металлов и их смесей, находящиеся в контакте с композицией неводного электролита, и в результате такого выполнения в основе принципа накопления электрической энергии в дополнение к действию двойного электрического слоя становится возможным использовать фарадеевский процесс.

B1

046027

046027

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к устройству для использования в оборудовании, для которого необходима электрическая энергия, и, в частности, описанное устройство может быть полезным в качестве устройства накопления энергии, которое может быть использовано в экстремальных внешних условиях. Описана также композиция электролита, используемая в таком устройстве.

Уровень техники

Необходимость в обеспечении компактного накопителя электрической энергии очевидна во многих областях техники. Поскольку в настоящее время необходимо, чтобы многие компоненты оборудования были способны работать независимо от электрической сети, предпринимаются значительные усилия в создании устройств для накопления электрического заряда. Известные устройства, например, "кнопочные" элементы питания или в элементы виде "таблетки" имеют ограниченный запас энергии и относительно короткую продолжительность срока использования. Коммерчески доступны блоки большего размера, так называемые "батареи" химических источников тока, способные обеспечивать большую величину производимой электрической энергии или более продолжительный срок эксплуатации, но они могут быть использованы только в таких условиях, которые не приводят к разложению компонентов, таких как жидкие электролиты, необходимые для функционирования химического источника тока или батареи.

Другим видом устройства для накопления заряда является конденсатор, который сохраняет заряд статического электричества и может быстро избирательно разряжаться для совершения ограниченного объема работы, например, для активирования дверного замка или срабатывания системы сигнализации.

Хотя и химические источники тока, и конденсаторы имеют электроды противоположной полярности для подключения к внешней электрической цепи, внутри они работают на основе различных принципов. Химический источник тока использует химическую реакцию между электродами и электролитами, находящимися внутри химического источника тока, который по мере протекания химической реакции выделяет электрическую энергию. Когда химическая реакция близка к завершению, химический источник тока становится неспособным обеспечивать достаточное количество электрической энергии и считается разряженным.

В то же время, конденсатор содержит внутренний токонепроводящий или диэлектрический материал, размещенный между расположенными на расстоянии друг от друга проводящими обкладками конденсатора, и по разные стороны от диэлектрического материала (на обкладках) может быть создан статический электрический заряд большой величины.

Таким образом, сравнивая эти два типа устройств, можно заключить, что химические источники тока на существующем уровне технологии имеют тенденцию медленной зарядки и способны сохранять электрический заряд в течение ограниченного периода хранения, и могут обеспечивать ожидаемый уровень электрической энергии в прогнозируемые сроки. Напротив, конденсаторы могут быть многократно быстро перезаряжены и в процессе разрядки могут создавать интенсивный выброс энергии в кратковременный период времени. Таким образом, рассматриваемые типы устройств накопления электрической энергии имеют тенденцию совершенствования различными путями, однако для определенных целей может быть рассмотрено применение гибридных устройств.

Задача настоящего изобретения заключается в обеспечении устройства накопления электрической энергии, обеспечивающего подходящие эксплуатационные качества и благоприятные характеристики в широком диапазоне рабочих условий, включая нормальные температуры и давления, например, при комнатной температуре.

Другая задача настоящего изобретения заключается в обеспечении устройства накопления электрической энергии, которое может быть полезным для использования в оборудовании или устройствах, которые могут быть подвержены воздействию экстремальных температур и давлений, которые, например, могут иметь место в условиях нахождения под землей.

Ещё одна задача настоящего изобретения заключается в обеспечении композиции электролита, которая может быть полезной для использования в устройствах накопления электрической энергии.

В области техники, к которой относится изобретение, существует понимание того, что типичные электрохимические устройства для накопления энергии имеют ограничения, обусловленные термоиндуцированным ухудшением свойств электролитов и сепаратора, когда они подвержены действию температур, превышающих 100°C. Некоторые доступные на рынке устройства содержат жидкие электролиты (обычно органические растворители с низкой температурой кипения). Поэтому в настоящее время коммерчески оправданная максимальная температура для таких устройств установлена на уровне 85°C. В настоящее время интервал температуры от 50°C до 100°C рассматривается в данной области техники как воздействие "высокой температуры".

Было бы желательно создать электрохимическое устройство для накопления энергии, способное работать в условиях, превышающих существующее "высокотемпературное" состояние окружающей среды, например, желательно даже при температурах вплоть до 200°C или выше.

Настоящее изобретение связано с разработкой устройства конденсаторного типа, часто именуемое в данной области техники как "суперконденсатор" или "ультраконденсатор". Суперконденсаторы известны сами по себе и отличаются от обычного конденсатора тем, что, в то время как конденсатор содержит то-

копроводящие металлические обкладки, расположенные на расстоянии друг от друга и разделенные с помощью изоляционного слоя, суперконденсатор дополнительно включает конструкционные изменения, касающиеся токопроводящих металлических обкладок, которые погружены в электролит и служат в качестве электродов. Кроме того, на границе между электродом и электролитом образуется двойной электрический слой. Каждая токопроводящая металлическая обкладка в суперконденсаторе покрыта пористым материалом, который имеет большую площадь поверхности, чем сама обкладка, выполненным, например, из активированного углерода, что увеличивает величину электрического заряда (ёмкость), который может быть накоплен в суперконденсаторе при заданном приложенном напряжении.

Ниже указаны патентные документы, содержащие информацию, которая может способствовать пониманию предпосылок настоящего изобретения:

(1) US 8,760,851 B2; (2) US 2012/0156528 A1; (3) US 2013/0342962 A1; (4) WO 2013/067540 A1; (5) US 2014/057164 A1; (6) CN 2013/10570159; (7) CN 2015/10821905.

Раскрытие изобретения

В настоящем описании раскрыто устройство для накопления энергии, в особенности, полезное для применения в условиях высоких температур, содержащее элементы, представляющие собой коллекторы тока, поддерживающие углеродную матрицу, модифицированную или допированную псевдоёмкостными материалами, находящиеся в контакте с композицией неводного электролита, при этом в качестве механизма сохранения энергии предложено использовать фарадеевский процесс в дополнение к механизму двойного электрического слоя.

Углеродная матрица может быть модифицирована или допирована одним или большим числом соединений переходных металлов (M^I), выбранных из халькогенидов, оксидов или их смесей. Устройство может содержать дихалькогениды переходных металлов и, по усмотрению, может также содержать оксиды переходных металлов. Модифицированная или допированная углеродная матрица служит активным материалом, обеспечивающим основные функциональные требования, которые необходимо удовлетворять в соответствии с предполагаемым использованием. Активный материал может включать материалы, указанные ниже.

Переходные металлы (M^I) могут быть выбраны из Групп 3-12 Периодической таблицы, и в воплощениях, например, могут быть выбраны один или более переходных металлов, выбранных из алюминия (Al), титана (Ti), ванадия (V), хрома (Cr), марганца (Mn), железа (Fe), кобальта (Co), никеля (Ni), меди (Cu), цинка (Zn), молибдена (Mo), палладия (Pd), серебра (Ag), кадмия (Cd), вольфрама (W), предпочтительно выбранных из металлов, проявляющих полупроводниковые свойства при нахождении в составе оксида [$M^I O_x$], (где x соответствует располагаемой валентности металла M), или в форме халькогенидов [$M^I X^C_2$].

Халькогены (X^C), например, могут быть выбраны из серы (S), селена (Se) или теллура (Te), при этом сера легко доступна в огромном количестве.

Дихалькогениды [$M^I X^C_2$], например, могут быть выбраны из MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 , WSe_2 , TeS_2 , $TeSe_2$, взятые по отдельности или в различных их комбинациях.

Возможными материалами компонентов устройства для целей настоящего изобретения являются также следующие материалы: TiS_2 , TaS_2 , ZrS_2 , Bi_2S_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , $MoSe_2$, $TaSe_2$, $NbSe_2$, $MoTe_2$, $NiTe_2$, $BiTe_2$, GeS_2 , $GeSe_2$, $GeTe$, ZnS , $ZnSe$, $EuSe$, Ag_2S , Ag_2Se , Ag_2Te , FeS_2 , Fe_7S_8 , Fe_3S_4 , $FeSe_2$, Fe_3Se_4 , β - $FeSe_x$, In_2S_3 , SnS , SnS_2 , $SnSe$, $SnTe$, CuS , Cu_2S , $Cu_{2-x}Se$, Sb_2S_3 , Sb_2Te_3 , MnS , $MnSe$, CoS_2 , CoS_3 , $CoTe$, NiS , $NiSe$, $NiTe$, VS_2 , взятые по отдельности или в различных комбинациях.

Коллекторы тока могут содержать металлические компоненты, которые, по усмотрению, поддерживаются на других материалах, таких как пластмассы, стекло или керамика, и с помощью токопроводящих соединительных элементов являются соединяемыми с другими компонентами с образованием части электрической цепи для зарядки или разрядки, при этом электрическая цепь может содержать источник электрической энергии или электрический генератор. Упомянутые коллекторы тока могут быть названы композитными положительным и отрицательным электродами. Металлические компоненты могут иметь различный внешний вид, по усмотрению, в гибком виде, таком как сетка, фольга, пеноматериал, губчатый материал, лист, спиральная трубка, пластина, спираль, стержни и т.д., на который нанесена композиция модифицированной или допированной углеродной матрицы, например, в виде токопроводящего приставшего слоя или примыкающего покрытия.

Коллектор тока для более эффективного покрытия или загрузки активным материалом может быть предварительно подготовлен путем проведения обработок, в частности, модификаций поверхности, например, для увеличения шероховатости поверхности, или за счет использования дендритной медной фольги, нанесенной методом электроосаждения на подложку коллектора тока. Такой подготовленный коллектор тока может легче акцептировать суспензию покрывающих материалов и демонстрирует улучшенную адгезию предназначенного для него покрытия.

Покрытый углеродом металлический коллектор тока может проявлять в устройстве улучшенные характеристики, хотя возможно ухудшение взаимодействия между электролитом и поверхностью коллектора тока при отсутствии негативного воздействия на электрическую проводимость на всей этой поверхности.

При создании конструкции устройства улучшенные характеристики могут быть получены за счет использования асимметричной конструкции, в которой, например, первый электрод образован с использованием материала с двойным электрическим слоем (EDL), а второй электрод содержит псевдоемкостный материал (PC), например, в смеси материалов EDL/PC. Такое асимметричное устройство, собранное с использованием двух различных материалов электродов, может обеспечивать широкий диапазон рабочих напряжений с соответствующим повышением плотности энергии (удельной энергии).

Основой углеродной матрицы может быть графен, который представляет собой форму углерода, имеющую очень низкую плотность / большую площадь поверхности. Углеродная матрица для рассматриваемого здесь использования может быть выполнена в виде матрицы на основе аэрогеля графена или подобной матрицы на основе углерода низкой плотности, имеющей большую площадь поверхности и служащей в качестве структуры для поддержания псевдоемкостных материалов. Различные формы углерода с большой площадью поверхности коммерчески доступны и включают любой из активированного углерода, углеродных волокон или графита, углеродных нанотрубок, углеродного аэрогеля или углеродного текстильного полотна, или ткани из углеродного волокна, или ленты из углеродного волокна, например, углеродного волокна, полученного карбонизацией гидратцеллюлозного волокна или вискозы. Углеродная матрица может быть пористой, микропористой или нанопористой, при этом ионная жидкость или электролит может быть адсорбирован или может быть проникшим внутрь углеродной матрицы.

Подходящая матрица из графена может быть изготовлена путем обработки порошка графита, проведённой в соответствии с так называемым методом Хаммерса ("Hummers method". William S. Hummers Jr., Richard E. Offeman, J. Am. Chem. Soc, 1958, 80 (6), pp 1339-1339, DOI: 10.1021/ja01539a017, Publication Date: March 1958), с получением оксида графита (оксида графена), который может быть диспергирован в воде и подвергнут гидротермической реакции для получения восстановленной формы, которая после сублимационной сушки преобразуется в форму графена с трехмерной структурой и большой площадью поверхности.

Альтернативными методами получения оксида графена могут быть один из методов, известных в уровне техники как "метод Броди", "метод Штауденмайера", "метод Хофмана" и "метод Тура".

Для ввода желаемой модификации или допирования псевдоемкостными материалами в углеродную матрицу, в частности, графеновую матрицу, получаемую методом Хаммерса, перед осуществлением гидротермической обработки предшественник выбранного для использования халькогенида переходного металла/оксида переходного металла может быть введен в оксид графена или в дисперсию оксида графена в воде. Например, для со-синтеза нанохлопьев MoS_2 могут быть использованы фосфорномолибденовая кислота и L-цистеин.

В альтернативных воплощениях ввод псевдоемкостных материалов в углеродную матрицу может быть осуществлен с использованием других "мокрых" или "сухих" методов, таких как, например, электролитическое осаждение, химическое осаждение из паровой фазы, катодное распыление, метод атомно-слоевого осаждения и другие методы.

В описанном здесь устройстве могут быть использованы электролиты, содержащие одну или большее количество солей, выбранных из органических солей и неорганических солей в жидкой среде, выбранной из растворителей с высокой температурой кипения и ионных жидкостей. Описанное здесь устройство в значительной степени использует композиции неводного электролита, и предпочтительные воплощения устройства рассчитаны на то, чтобы не допускать настолько, насколько это возможно, вредную влажность или наносящее повреждение попадание воды.

Воплощения изобретения могут использовать композиции электролита в виде жидкостей, полимеров или гелей. Тип полимерного геля может включать полимерную матрицу; по усмотрению, пластифицирующую добавку или модификатор вязкости или апротонный растворитель; и ионную соль в качестве электролита. Таким путем формируется подходящая композиция покрытия для нанесения гальванического покрытия или слоя покрытия на коллектор тока или электрод.

Для использования в составе гелеобразного электролита были предложены различные полимеры, включая полиакрилонитрил "PAN", полиоксиэтилен "PEO", полиметилметакрилат "PMMA", поливинилиденфторид "PVDF" и поли(винилиденфторид-со-гексафторпропилен) (PVDF-HFP).

Растворители и соразтворители, служащие в качестве жидкого связующего для приготовления полимеров, могут включать, например, ацетон, тетрагидрофуран "THF", диметилацетамид "DMAc", диметилформамид "DMF", N-метил-2-пирролидон "NMP" и другие апротонные органические растворители.

В воплощениях, например, электролит в виде гелеобразного полимера может быть получен путем смешивания раствора полимера, такого как поли(винилиденфторид-гексафторпропилен) (PVDF-HFP) (растворенного в растворителе), с ионной жидкостью, как описано в источнике информации: [Lu, Wen, et al. Incorporating ionic liquid electrolytes into polymer gels for solid-state ultracapacitors (Включение электролитов с ионной жидкостью в полимерные гели для твердотельных ультраконденсаторов). "Journal of the Electrochemical Society (Журнал электрохимического общества)" 155.5 (2008): A361-A367.]. Таким путем можно повысить механическую стабильность устройства, избегая использования сепаратора. Полимерный электролит может действовать одновременно как проводник второго рода и сепаратор, предотвра-

шающий короткое замыкание при изгибе электродов, что значительно упрощает процесс изготовления устройства.

Электролит, реализуемый в качестве варианта в виде гелеобразного материала, может содержать материал в виде частиц диэлектрика, по усмотрению, керамического материала или керамического композита, например, наночастицы неорганического материала, такого как оксид алюминия, оксид титана, силикат магния и т.п. или глины, например, одна из бентонита, монтмориллонита, каолинита, арриллита, лапонита, обычно бентонит, или комбинация любого из этих материалов в виде частиц диэлектрика.

Электролиты, которые используются в предлагаемом устройстве, содержат неводные растворители, катионы и анионы, которые могут быть органическими или неорганическими солями, по усмотрению, смешанными с ионными жидкостями.

В представленной ниже табл. 1 приведены растворители, которые рассматриваются как подходящие варианты для использования в композиции электролита для описанного здесь устройства, в особенности, для применений в условиях высоких температур, поскольку указанные растворители не подвержены изменению до газообразного состояния при нормальном (на уровне моря) атмосферном давлении до достижения температур по меньшей мере 150°C.

Таблица 1

Растворитель	Температура плавления (°C)	Температура вспышки (°C)	Температура кипения (°C)	Плотность (г/мл)	Растворимость в воде (г/100г)
Глицерин	17,8	160	290	1,26	Бесконечно растворимый
Диэтиленгликоль	-10	124	246	11,2	10
Пропиленкарбонат	-49		242	1,2	Бесконечно растворимый
Гексаметилфосфорамид (HMPA)	7,2	105	232,5	1,03	Бесконечно растворимый
N-метил-2-пирролидон (NMP)	-24	91	202	1,033	10
Этиленгликоль	-13	111	195	1,115	Бесконечно растворимый
Диметилсульфоксид (DMSO)	18,4	95	189	1,092	25,3
Диглим (диэтиленгликоль диметилэфир)	-68	67	162	0,943	Бесконечно растворимый
Диметилформамид (DMF)	-60,5	58	153	0,9445	Бесконечно растворимый
Гексаметил-Фосфортриамид (HMPT)	-44	26	150	0,898	Бесконечно растворимый

Перечисленные в табл. 1 растворители могут быть использованы как разбавители для описанных здесь композиций электролита.

Катионы могут быть получены путем добавления по меньшей мере одной четвертичной аммониевой соли в композицию неводного электролита. Подходящие катионы могут быть выбраны, без ограничения, из перечня (i) приведенных ниже катионов: (i) тетрабутиламмоний, 1-этил-3-метилимидазолий, 1-бутил-3-метилимидазолий, 1-(3-цианопропил)-3-метилимидазолий, 1,2-диметил-3-пропилимидазолий, 1,3-бис(3-цианопропил)имидазолий, 1,3-диэтоксимидазолий, 1-бутил-1-метилпиперидиний, 1-бутил-2,3-диметилимидазолий, 1-бутил-4-метилпиперидиний, 1-бутилпиридиний, 1-децил-3-метилимидазолий, 3-метил-1-пропилпиридиний, которые используются по отдельности или в комбинации из двух или большего числа указанных веществ.

Анионы могут быть получены посредством включения по меньшей мере одной соли в композицию неводного электролита. Подходящие анионы могут быть выбраны, без ограничения, из перечня (ii) приведенных ниже анионов: (ii) этилсульфат, метилсульфат, тиоцианат, ацетат, хлорид, метансульфонат, тетрафторалюминат, тетрафторборат, гексафторфосфат, трифторметансульфонат, бис(пентафторэтансульфонат)имид, трифтор(трифторметил)борат, бис(трифторметансульфонат)имид, трис(трифторметан-3-сульфонат)метид, дицианамид, которые используются по отдельности или в комбинации из двух или большего числа указанных веществ.

Предлагаемая композиция электролита на основе неводных материалов, включающих неорганические соли в органических электролитах, является новой, и её использование вместе с электродами, образованными из композитных материалов углеродной матрицы, модифицированной или допированной дихалькогенидами переходных металлов, с образованием электрического устройства, является весьма прогрессивным решением, в особенности, для применений ёмкостных устройств для накопления электрической энергии в условиях высоких температур.

В воплощениях устройства для накопления электрической энергии, в частности, "суперкондсатор" содержит металлический коллектор тока, имеющий по меньшей мере одну поверхность, покрытую углеродной матрицей, модифицированной или допированной псевдоёмкостными материалами, такими как наноструктура дихалькогенида переходного металла, например, на основе MoS₂.

В соответствии с одним методом углеродная матрица изготовлена на основе графена, полученного путем обработки порошка графита, который может быть подвергнут окислению, расширению в объеме и

эксфолиации (расслоению), в соответствии с так называемым методом Хаммерса или любым из эквивалентных методов получения оксида графена, упомянутых выше. Полученный порошок оксида графена (GO) может быть легко диспергирован в воде, и такая дисперсия может быть использована для проведения гидротермической реакции для одновременного восстановления GO (получения восстановленного оксида графена - rGO) и получения трехмерной структуры с большой площадью поверхности (после сублимационной сушки) - так называемого "аэрогеля".

Для модифицирования или допирования аэрогеля восстановленного оксида графена (rGO), имеющего трехмерную структуру, сульфидом металла (MS_x) или оксидами металла (MO_x), где "x" соответствует валентности металла M, достаточно перед гидротермическим синтезом просто добавить в диспергированный GO подходящий предшественник (например, используя фосфорномолибденовую кислоту и L-цистеин для со-синтеза нанохлопьев MoS_2).

Полученные материалы могут быть смешаны со связующим (обычно полимер, такой как PVDF, PTFE, полистирол, поли(2,3-дигидроотиено-1,4-диоксин)-поли(стиролсульфонат), т.е. PEDOT:PSS или любой другой полимер, способный выдерживать температуру вплоть до 200°C при отсутствии негативного влияющего разложения), растворенным в подходящем растворителе с получением суспензии, пастообразной массы с вязкостью подходящей для нанесения покрытия с помощью трафаретной печати или капельного напыления на коллектор тока (который может быть металлическим или на основе углерода), выполненный, например, в виде проволоки, фольги, сетки, пены или губки.

Альтернативными связующими для получения суспензии могут быть связующие, основанные на обработке в водном растворе, такие как сополимер стирола и бутадиена (SBR), ксантановая камедь, полиакриловая кислота (PAA) и модифицированная натрием Na-полиакриловая кислота (NaPAA), альгинат натрия, полиаминимид (PAI), связующее из фторсодержащего акрилового латекса и связующие на основе целлюлозы (карбоксиметилцеллюлоза (CMC)) и карбоксиметилцеллюлоза, модифицированная солью лития (Li-CMC), солью натрия (Na-CMC), полиуретаном (PU/CMC), полиакриловой кислотой (PAA/CMC), поли(натрий-акриловой кислотой) (привитой сополимер NaPAA-g-CMC), а также микрофибриллированная целлюлоза (MFC) и микрофибриллированная целлюлоза, модифицированная полипирролом (MFC/PPy)).

Если выбрана плоская структура, суспензия может быть осаждена на обе стороны коллектора тока для увеличения располагаемой площади поверхности и соответственно ёмкости устройства.

Лента из полиимида (или любого другого полимера, способного выдерживать температуру вплоть до 200°C при отсутствии вредного влияния ухудшения свойств, принимая во внимание также материалы, используемые в качестве сепараторов) может быть использована в качестве адгезивного слоя, на который может быть прикреплен коллектор тока для облегчения последующей процедуры придания устройству соответствующей конфигурации.

После термического испарения растворителя может быть произведена сборка с параллельным взаимным расположением электродов и с размещением между ними сепаратора. Сепаратор может представлять собой пористый полимер с подходящей термостойкостью (такой как PTFE, PVDF, полиимид и т.п.) или может быть изготовлен из стекловаты или стекловолокна, или керамического материала.

Коллекторы тока могут быть вырезаны прямоугольной формы с выступом на коллекторе, который подлежит использованию в качестве электрического контакта, или коллекторы могут быть вырезаны любой другой формы.

Полученная многослойная структура может быть намотана в виде рулона (спиральная трубка) с приданием цилиндрической формы, или может быть сохранена плоская структура и фиксирована с помощью дополнительной полиимидной ленты. Намотанное в виде рулона устройство может быть заполнено электролитом путем погружения в раствор электролита и подвергнуто вакуумной обработке, при которой вся система поддерживается в условиях пониженного давления (разрежения), что обеспечивает инфильтрацию сепаратора и откачивание воздуха. В качестве альтернативы многослойная структура может быть собрана с образованием "кнопочного" элемента питания (таблетки), "кофейного пакетика" (пакета) или любой другой структуры.

После заливки электролита устройство может быть покрыто слоем фотоотверждаемой смолы, предпочтительно УФ-отверждаемой смолы и подвергнуто УФ-облучению для полной полимеризации смолы, герметизирующей устройство. Эта стадия может быть осуществлена повторно несколько раз для улучшения герметизации и получения непрерывной и однородной полимерной пленки.

При сборке устройства следует уделять внимание выбору вспомогательных компонентов, таких как уплотнительные кольца или уплотнения, для выбранной конфигурации устройства, предназначенного для применения в условиях высоких температур, избегая, например, использования традиционного полипропиленового материала, и используя вместо них соответствующий компонент, работающий при высоких температурах, такой как индивидуально изготовленное (несерийное) уплотнительное кольцо из политетрафторэтилена (PTFE) или перфторалкокси (PFA) сополимера или этилентетрафторэтилена (ETFE) или фторированного этиленпропилена (FEP), или герметизацию уплотнительного кольца с использованием упомянутых фторуглеродных полимеров, или, в подходящих случаях, уплотнение из гибкого графитового материала, работающего в диапазоне высоких температур, в частности, GRAFOIL®.

Описание изобретения сопровождается ниже ссылками на чертежи, иллюстрирующие изобретение в порядке примера.

Фиг. 1 - графическое представление циклических вольтамперометрий, записанных в интервале температур от 30°C до 200°C при скорости сканирования 30 мВ/с для устройства, в котором используется восстановленный оксид графена, допированный MoS₂.

Фиг. 2 - графическое представление теплового анализа (TGA и DSC) для определения оптимальной термической стабильности описанного оксида графена, допированного MoS₂, вплоть до температуры 220°C.

Фиг. 3 - схематическая иллюстрация процесса сборки суперконденсатора.

Сравнение материалов, описанных в источниках информации: Shen, Baoshou, et al. *Journal of Materials Chemistry A* 4.21 (2016): 8316-8327, и Borges, Raquel S., et al. *Scientific reports* 3 (2013), с материалом, соответствующим настоящему изобретению, характеристики которого представлены на фиг. 1, показывает, что раскрытое в настоящем описании воплощение изобретения демонстрирует величины ёмкости до 210 Ф/г (что соответствует 365 мФ/см²) при температуре 200°C с диапазонами напряжений равными 2,1 В. Такие величины ёмкости являются превосходными с точки зрения удельной ёмкости (в отношении как гравиметрической, так и поверхностной плотности энергии). Величины удельной ёмкости, зарегистрированные при различных температурах, приведены ниже в табл. 2.

Таблица 2

Величины ёмкости, зарегистрированные при различных температурах

Температура (°C)	Cs (Ф/г)	Cs (мФ/см ²)
30	174,9	306,2
50	202,1	353,7
100	209,2	366,1
150	190,8	333,9
200	208,5	364,6

Сборка устройства может быть осуществлена в соответствии с описанной ниже иллюстративной последовательностью операций, представляющей одно возможное воплощение одного возможного способа сборки, без ограничения, иллюстрируемой на фиг. 3. На первой стадии изготавливают элемент 1, представляющий собой металлический коллектор тока, путем вырезания или штамповки из металлического листа с приданием желаемой формы, по усмотрению элемент 1 выполнен с выступающим токопроводящим соединительным элементом 2. Активный материал в виде описанных выше суспензии, геля или пасты, содержащий углеродную матрицу, модифицированную или допированную псевдоёмкостными материалами, наряду с полимерным связующим, может быть нанесен на коллектор тока 1 контролируемым образом, например, используя ножевое устройство, с образованием покрытия из осажденного слоя 3, покрывающего выбранный участок поверхности на по меньшей мере одной поверхности коллектора тока 1 с получением первого электрода 4. Электрод может быть размещен на гибкой несущей подложке 5. Такая же процедура повторяется для получения второго электрода 8. Электроды 4, 8 могут быть подвергнуты термической обработке при пониженном давлении для удаления в достаточной степени растворителя и минимизации присутствия влаги перед проведением последующих стадий сборки. Электроды 4, 8 ориентированы и объединены в устройстве в оппозитном расположении на определенном расстоянии друг от друга, и между электродами 4, 8 размещен пористый сепаратор 6 из полимерного листа, имеющий подходящую термическую стабильность. В результате такой сборки образована слоистая сборная конструкция. В качестве варианта выполнения слоистая сборная конструкция может быть свернута в рулон с образованием в целом цилиндрического тела 9. Образованное посредством сворачивания цилиндрическое тело 9 может быть помещено в раствор электролита, например, путем погружения в ванну с электролитом, и подвергнуто действию пониженного давления для более эффективной инфильтрации сепаратора 6 раствором электролита и откачки воздуха. После заполнения электролитом цилиндрическое тело 9 может быть покрыто слоем фотоотверждаемой смолы и подвергнуто УФ-облучению для достаточной степени полимеризации смолы и обеспечения тем самым герметичного устройства. Стадия нанесения полимерного покрытия может быть повторена, и другие финишные стадии могут быть осуществлены, при необходимости, для получения герметичного устройства с непрерывной и однородной поверхностью полимерной пленки.

Преимущества предложенных способов, материалов и устройства включают способность реализовать устройство, которое способно функционировать при рабочей температуре, необходимой для работы при нахождении в недрах земли, например, в скважине (вплоть до 200°C или выше), используя электролит с более низкой вязкостью и более высокой ионной подвижностью по сравнению с известными продуктами, в комбинации с композитными электродами (например, трехмерная сетка из графена, содержащая псевдоёмкостные материалы), способными обеспечивать величины электрической ёмкости, которые превышают величины, достигаемые при использовании только аллотропных форм углерода.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Устройство для накопления электрической энергии, содержащее элементы, представляющие собой коллекторы тока, каждый из которых содержит металлическую основу, имеющую, по меньшей мере, одну поверхность, покрытую активным материалом, причем указанный активный материал содержит графеновую матрицу и полимерное связующее, которое представляет собой связующее, основанное на обработке в неводном растворе, и способно выдерживать температуру вплоть до 200°C при отсутствии разложения, при этом графеновая матрица модифицирована или допирована дихалькогенидами переходного металла, которые содержат одно или более соединений переходного металла, путем введения предшественников указанного дихалькогенида в оксид графена, подлежащий диспергированию в воде, или в дисперсию оксида графена в воде и последующего подвергания указанной дисперсии гидротермической обработке, причем указанное устройство заполнено композицией неводного электролита так, что композиция неводного электролита находится в контакте с графеновой матрицей, при этом композиция неводного электролита содержит катионы и анионы в жидкой среде, содержащей растворители с высокой температурой кипения и ионные жидкости, причем указанные растворители являются такими, что не подвержены переходу в газообразное состояние при нормальном атмосферном давлении и при температуре, по меньшей мере, 150°C.

2. Устройство по п.1, в котором композиция неводного электролита содержит одну или большее число солей, выбранных из органических солей и неорганических солей.

3. Устройство по п.1 или 2, в котором композиция неводного электролита содержит, по меньшей мере, одну четвертичную соль аммония.

4. Устройство по любому из пп.1-3, в котором композиция неводного электролита содержит, по меньшей мере, один катион, выбранный из тетрабутиламмония, 1-этил-3-метилимидазолия, 1-бутил-3-метилимидазолия, 1-(3-цианопропил)-3-метилимидазолия, 1,2-диметил-3-пропилимидазолия, 1,3-бис(3-цианопропил)имидазолия, 1,3-диэтоксимидазолия, 1-бутил-1-метилпиперидиния, 1-бутил-2,3-диметилимидазолия, 1-бутил-4-метилпиперидиния, 1-бутилпиперидиния, 1-децил-3-метилимидазолия, 3-метил-1-пропилпиперидиния.

5. Устройство по любому из пп.1-4, в котором композиция неводного электролита содержит, по меньшей мере, один анион, выбранный из этилсульфата, метилсульфата, тиоцианата, ацетата, хлорида, метансульфоната, тетрагидроалюмината, тетрафторбората, гексафторфосфата, трифторметансульфоната, бис(пентафторэтансульфонат)имида, трифтор(трифторметил)бората, бис(трифторметансульфонат)имида, трис(трифторметан-3-сульфонат)метид, дицианамид.

6. Устройство по любому из пп.1-5, в котором композиция неводного электролита содержит, по меньшей мере, одно из следующего: глицерин, этиленгликоль, диэтиленгликоль, диметилэфир диэтиленгликоля (диглим), пропиленкарбонат, гексаметилфосфорамид (HMPA), N-метил-2-пирролидон (NMP), диметилсульфоксид (DMSO), диметилформамид (DMF), гексаметилфосфортриамид (HMPT).

7. Устройство по любому из пп.1-6, в котором графеновая матрица модифицирована или допирована указанным, по меньшей мере, одним дихалькогенидом переходного металла и, по меньшей мере, одним оксидом переходного металла.

8. Устройство по п.7, в котором графеновая матрица модифицирована или допирована дихалькогенидами переходного металла, включающими один или большее число соединений из MoS₂, MoSe₂, WS₂, WSe₂, TeS₂, TeSe₂, TiS₂, TaS₂, ZrS₂, MoSe₂, TaSe₂, NbSe₂, MoTe₂, NiTe₂, BiTe₂, GeS₂, GeSe₂, GeTe Zn₂, FeS₂, FeSe₂, SnS₂, CoS₂, VS₂, используемых по отдельности или в различных комбинациях.

9. Устройство по любому из пп.1-8, в котором элементы, представляющие собой коллекторы тока, содержат металлическую основу, которая по усмотрению поддерживается на подложке, выполненной из пластмассовых или керамических материалов, и сконфигурирована в виде одного из сетки, фольги, пеноматериала, губчатого материала, листа, спиральной трубки, пластины, спирали или стержня.

10. Устройство по любому из пп.1-9, в котором графеновая матрица содержит графеновый аэрогель, а дихалькогениды переходного металла содержат дисульфид молибдена.

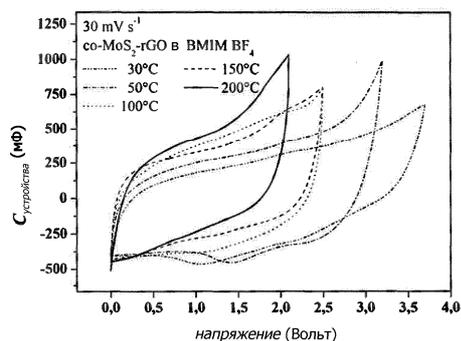
11. Устройство по любому из пп.1-10, выполненное как суперконденсатор и содержащее множество элементов, представляющих собой коллекторы тока, выполняющих функцию положительного и отрицательного электродов, снабженных токопроводящими элементами для подключения элементов, представляющих собой коллекторы тока, к внешней электрической цепи, при этом каждый из указанного множества элементов, представляющих собой коллекторы тока, находится в контакте с композицией неводного электролита, заключенной внутри устройства, и содержащее сепаратор, размещенный между элементами, представляющими собой коллекторы тока, и отделяющий друг от друга положительный и отрицательный электроды.

12. Устройство по п.11, в котором сепаратор содержит термически стабильный полимер, или керамический материал, или стекло и является пористым.

13. Устройство по п.11 или 12, выполненное в виде многослойной структуры, заполненной электролитом и герметизированной с помощью полимера или смолы, и которое может быть собрано в виде эле-

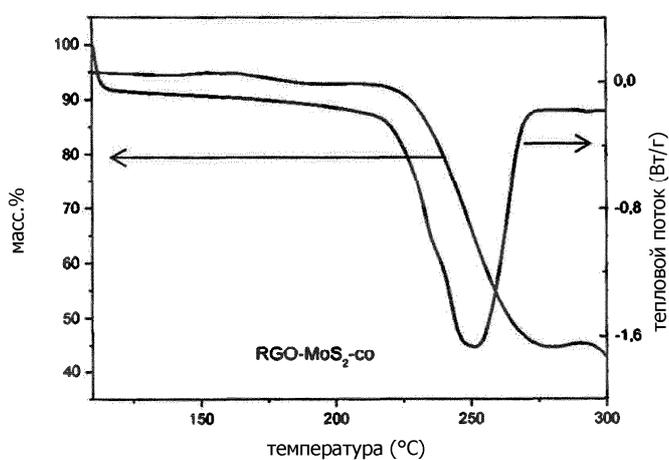
мента питания в форме "таблетки" или "кофейного пакетика" (пакета).

14. Устройство по п.13, герметизированное с использованием фотоотверждаемой смолы.



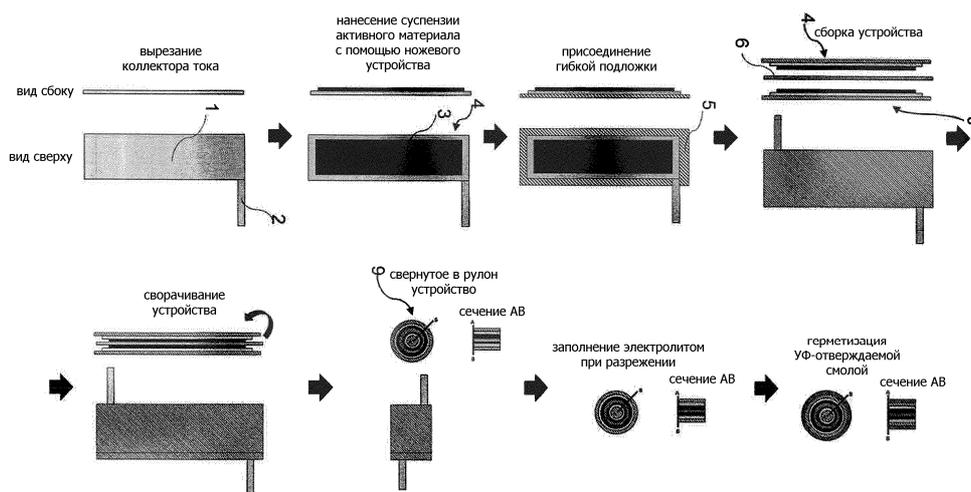
Циклические вольтамперометрии, зарегистрированные в интервале температур от 30°C до 200°C при скорости сканирования 30 мВ/сек для устройства, содержащего материалы – rGO/MoS₂

Фиг. 1



Кривые TGA и DSC для rGO/MoS₂

Фиг. 2



Последовательность технологических операций процесса изготовления рулонного суперконденсатора

Фиг. 3



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2