

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 046980

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.05.17

(21) Номер заявки
201900533

(22) Дата подачи заявки
2019.11.26

(51) Int. Cl. *C07F 15/04* (2006.01)
C08G 73/06 (2006.01)
H01B 1/16 (2006.01)
H01M 4/137 (2010.01)
H01M 4/1399 (2010.01)
H01G 11/48 (2013.01)

(54) ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЙ ПОЛИМЕР, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ЭНЕРГОЗАПАСАЮЩИХ УСТРОЙСТВ НА ЕГО ОСНОВЕ

(31) 2018143206

(32) 2018.12.05

(33) RU

(43) 2020.08.31

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

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

(72) Изобретатель:

Левин Олег Владиславович, Лукьянов
Даниил Александрович (RU)

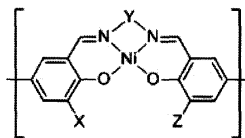
(74) Представитель:

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

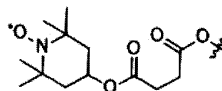
(56) LEVIN O.V. Design of organic materials for electrochemical energy storage, Saint Petersburg State University, 2017-10-26 [онлайн] [найдено 2020-09-14]. Найдено в <<http://www.elch.chem.msu.ru/wp3/wp-content/uploads/2016/02/Levin-design-of-organic-materials-for-electrochemical-energy-storage-Clean-1.pdf>> стр.43-55.
SMIRNOVA E.A. et al. Photogalvanic and Photovoltaic Effects in Systems Based on Metal Complexes of Schiff Bases. Russian Journal of Physical Chemistry A, volume 90, no.5, 2016, p. 1088-1094 [онлайн] [найдено 2020-09-11]. Найдено в <<https://www.researchgate.net>> <doi: 10.1134/S0036024416050319> Раздел EXPERIMENTAL, стр. 1089-1090.

US-A1-20090026085
RU-C2-2675582

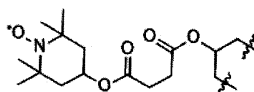
(57) Настоящее изобретение относится к области создания энергозапасующих устройств, в частности суперконденсаторов. Предложен электроактивный полимер, состоящий из повторяющихся мономеров общей формулы



включающий в себя основную поли(салицилидениминато)никелевую цепь и заместители X, Y и Z, заместители X и Z описываются структурной формулой



а заместитель Y представляет $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, или заместители X и Z представляют $-\text{CH}_3$, а заместитель Y описывается структурной формулой



Изобретение может быть использовано в суперконденсаторах и других энергозапасующих элементах.

B1

046980

046980 B1

Изобретение относится к электротехнической промышленности и может быть использовано для производства и нанесения на электрод нового типа полимерного катодного активного материала для гибридных суперконденсаторов, сочетающего в себе высокую емкость и достаточную электрическую проводимость.

Известны электроактивные полимеры для электродов для энергозапасующих устройств, являющиеся проводящими полимерами. Близкими к заявляемому электроактивному полимеру являются политиофеновые полимеры [1]. Такие полимеры являются политиофенами, отличающимися тем, что содержат арильные или/и алкильные фрагменты в 3 или/и 4 положениях тиофеновых колец. Однако удельная емкость такого полимера составляет 35 кФ/кг, то есть 35 Ф/г.

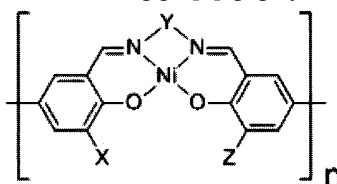
Наиболее близким к заявляемому в изобретении электроактивному полимеру является электроактивный N-замещенный полианилин, включающий основную полианилиновую цепь и боковые заместители, отличающийся тем, что он представляет собой поли-2,5-дианилин-3,6-дихлорбензохинон, в котором боковые заместители являются фениламинобензохиноновыми и сопряжены с основной полианилиновой цепью [2]. Удельная емкость такого полимера может достигать 160 Ф/г, однако в изобретении заявляется функционирование электроактивного полимера на скоростях развертки потенциала не выше 50 мВ/с.

Наиболее близким к заявляемому способу получения является способ, описанный для получения полианилинового электроактивного полимера [2].

Данный способ получения электроактивного N-замещенного полианилина включает окислительную полимеризацию и отличается тем, что окислительную полимеризацию проводят в суспензии мономера - растворе HCl в присутствии окислителя - персульфата аммония при температуре 0-40°C. Использование токсичного химического окислителя - персульфата аммония в данном процессе увеличивает его трудоемкость. Результатом данного процесса является аморфный электроактивный полимер, для нанесения которого на электрод требуются дополнительные операции, включающие ультразвуковое диспергирование.

Известны электроды для энергозапасующих устройств на основе проводящих полимеров, таких, как полианилин [3]. Такие электроды состоят из пористой углеродной подложки и как минимум одного слоя проводящего полимера на основе полианилина, нанесенный на эту подложку. Удельная емкость такого электрода составляет 116 Ф/г.

Наиболее близким к заявленному в изобретении электроду для энергозапасующих устройств является электрод на основе электроактивного полимера на основе плоскокватратных комплексов никеля с замещенными тетрадентатными основаниями Шиффа [4] формулы:



где Y - мостиковый фрагмент, соединяющий атомы азота, образующие основание Шиффа, R - электрондонорный заместитель вида -OH, -OCH₃, -CH₃, -C₂H₅. Этот полимер представляет полимерное комплексное соединение, содержащее переходный металл, имеющий как минимум две степени окисления (никель) и сформирован из полимерных цепей, интерполимерно связанных координационно. Мономерные звенья этих цепей, связанные между собой, имеют плоскую структуру с отклонением от планарности не более 0.1 нм и обладают разветвленной системой сопряженных π-связей. Полимерное комплексное соединение переходного металла может быть получено как полимерный металлокомплекс с замещенным тетрадентатным основанием Шиффа. Толщина слоя электроактивного слоя полимера на электроде находится в диапазоне от 1 нм до 20 мкм. Однако удельная энергия, запасаемая таким электродом, не превышает 300 Дж/г в пересчете на массу полимера.

Изобретение решает задачу разработки нового электроактивного полимера, способа его получения в виде покрытия электрода и создания электрода для энергозапасующих устройств на основе этого полимера. Изобретение обеспечивает повышение совокупности мощностных и емкостных характеристик электроактивного полимера и электрода на его основе, упрощение и удешевление процесса получения электроактивного полимера и электрода на его основе.

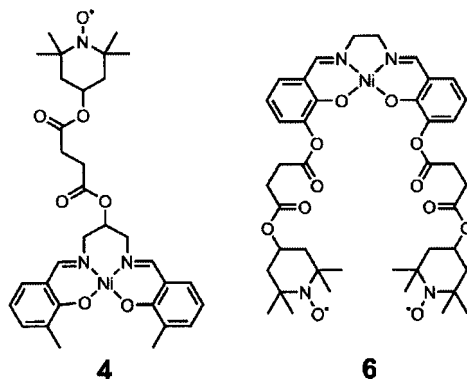
Техническим результатом изобретения в части электроактивного полимера является получение нового электроактивного полимера, обладающего удельной емкостью не менее 330 Ф/г при скоростях развертки потенциала до 500 мВ/с и не менее 160 Ф/г при скоростях развертки потенциала до 5000 мВ/с. Таким образом, заявленный в изобретении электроактивный полимер по совокупности емкостных и мощностных характеристик превосходит известные образцы.

Техническим результатом изобретения в части способа получения такого электроактивного полимера является упрощение процесса получения такого полимера и замена окисления токсичным окислителем -персульфатом аммония, на более безопасное электрохимическое окисление. Кроме того, заявленный способ дает возможность получения полимера в виде тонкого однородного покрытия на поверхности проводящей подложки, что позволяет исключить процесс диспергирования полимера и его нанесения

на проводящую подложку при изготовлении электродов на его основе.

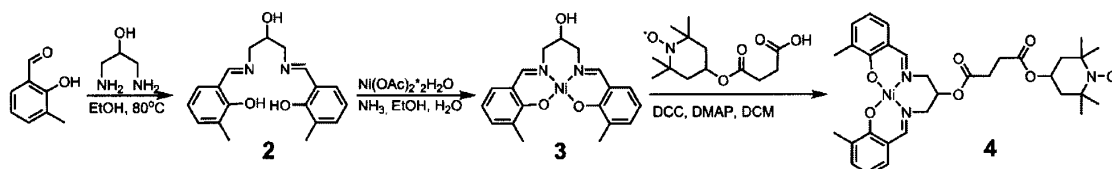
Техническим результатом изобретения в части электрода для энергозапасующих устройств является увеличение удельной энергии, запасаемой таким электродом. Удельная энергия, запасаемая таким электродом, в пересчете на массу полимера составила 410 Дж/г при скорости заряда/разряда до 500 мВ/с, что по совокупности емкостных и мощностных характеристик превосходит известные образцы электродов для энергозапасующих устройств на основе электроактивных полимеров.

Указанный в части электроактивного полимера технический результат достигается за счет введения в электроактивный полимер фрагментов 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксида (TEMPO) путем получения мономеров 4 и 6, содержащих как минимум один фрагмент TEMPO:

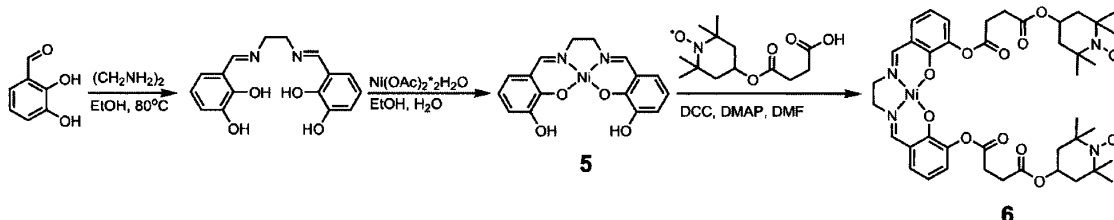


и использования таких мономеров для его получения.

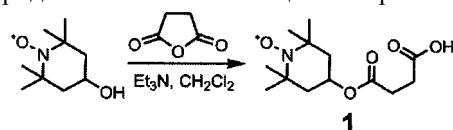
Указанные мономеры получают путем модификации молекул NiSalEn, содержащих гидроксильные заместители в диаминовом мостике 2:



или бензольном кольце 5:



производным TEMPO и янтарной кислоты 1. Производное 1 получается путем ацилирования 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксида с помощью янтарного ангидрида:



Модификация молекул NiSalEn производится с помощью дициклогексилкарбодиимида в качестве активирующего агента.

Указанный в части способа получения электроактивного полимера технический результат достигается за счет электрохимической полимеризации мономеров 4 и 6 путем приложения между проводящей подложкой, служащей анодом, и противоэлектродом, служащим катодом, потенциала, циклически изменяющегося по линейному закону в диапазоне от -3 В до +1.5 В. При этом оба электрода помещены в электролит, содержащий не менее 5×10^{-5} моль/л мономера 4 или/и 6 в органическом растворителе и соли, диссоциирующей на электрохимически неактивные ионы с концентрацией не менее 0,01 моль/л.

Указанный в части электрода для энергозапасующих устройств технический результат достигается за счет использования полученного электроактивного полимера в качестве электроактивного слоя электрода. Такой слой наносится на проводящую подложку электрода путем получения указанного электроактивного полимера указанным способом с использованием фольги из никеля в качестве такой подложки. Полученный таким образом электрод может использоваться в энергозапасующих устройствах (например, суперконденсаторах).

Указанный технический результат достигается за счет того, что:

предлагаемый метод нанесения активного материала позволяет получить готовый катод для литий-

ионного аккумулятора одной технологической операцией;

содержание переходного металла (никель) в активном катодном материале составляет не более 10 мас.%;

активный катодный материал представляет из себя проводящий полимер, обладающий собственной емкостью и привитый нитроксильными фрагментами, обеспечивающими дополнительную емкость;

наносимый на электрод методом электрополимеризации слой полимерного активного катодного материала обладает улучшенными механическими характеристиками, в т.ч. повышенной устойчивостью к изгибу электрода;

активный катодный материал не требует добавок, увеличивающих проводимость или емкость.

Результаты испытаний электродов для энергозапасующих устройств на основе полученных электроактивных полимеров показывают их работоспособность и циклируемость, причем удельная энергия материала составляет не менее 410 Дж/г.

Заявленное изобретение апробировано в лабораторных условиях Санкт-Петербургского государственного университета, в реальных условиях и в реальных режимах. Согласно данным представленных примеров, можно указать существенные признаки нового материала, по сравнению с известными аналогами, а именно: высокая удельная энергия заявленного электрода (не менее 410 Дж/г) и его достаточная для функционирования энергозапасующего устройства на его основе стабильность и проводимость.

Пример.

Способ получения электроактивного полимера.

Синтез лиганда 2.

2-гидрокси-3-метилбензальдегид (1.41 г) и 1,2-диаминоэтан (0.47 г) растворяют в 10 мл этанола. Реакционную смесь перемешивают в течение 20 ч при температуре 80°. Растворитель удаляют в вакууме, продукт в виде желтого масла растворяют в 10 мл 2-пропанола и охлаждают до 0°C. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодного 2-пропанола и высушивают в вакууме. В результате получается 1.30 г (выход 80%) продукта 2 в виде желтого порошка.

Сигналы в спектре ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 13.86 (с, 1H), 8.53 (с, 2H), 7.45-7.11 (м, 4H), 6.80 (т, $J=7.5$ Гц, 2H), 5.21 (с, 1H), 4.03 (с, 1H), 3.79 (дд, $J=12.2, 3.7$ Гц, 2H), 3.63 (дд, $J=12.4, 6.3$ Гц, 2H), 2.18 (с, 6H).

Сигналы в спектре ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{13}C ЯМР (101 МГц, ДМСО- d_6) δ 167.79, 159.74, 133.52, 129.85, 125.40, 118.32, 118.30, 69.88, 63.02, 15.71.

Масс-спектр (HR-ESI-MS): m/z выч. для $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 327.1703, эксп: 327.1709.

Синтез комплекса 3.

Лиганд 2 (326 мг) растворяют в 10 мл горячего этанола. К горячему раствору при перемешивании добавляют 2 мл водного аммиака, а затем раствор ацетата никеля (II) (213 мг) в 6 мл горячей воды. Реакционную смесь перемешивают 18 часов при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают, промывают этанолом и высушивают в высоком вакууме. В результате получается 323 мг (выход 84%) продукта 3 в виде коричневого порошка, зеленеющего на воздухе.

Сигналы в спектре ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 21.65 (с, 2H), 9.01 (с, 2H), 7.99 (д, $J=6.7$ Гц, 2H), 7.17 (с, 2H), 7.13 (д, $J=7.4$ Гц, 2H), 6.34 (т, $J=7.3$ Гц, 2H), 5.18 (с, 1H), 4.01 (с, 1H), 2.36 (с, 6H).

Сигналы в спектре ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{13}C ЯМР (101 МГц, ДМСО- d_6) δ 168.30, 136.33, 129.36, 123.51, 114.53, 74.79, 68.67, 16.81.

Синтез мономера 4.

Комплекс 3 (140 мг), соединение 1 (100 мг) и 4-(диметиламино)пиридин (5 мг) растворяют в 15 мл дихлорметана и охлаждают до 0°C, после чего к реакционной смеси по каплям добавляют раствор 1,3-дициклогексилкарбодиимида (85 мг) в 3 мл дихлорметана. После окончания прикапывания раствор перемешивают 20 ч при комнатной температуре. Осадок отделяют фильтрованием, фильтрат концентрируют, растворяют в 00 мл этилацетата, выпавший осадок отделяют фильтрованием. Продукт пропускают через силикагель в системе дихлорметан - метанол, растворитель удаляют в вакууме. В результате получается 204 мг (выход 88 %) продукта 4 в виде рыжего порошка.

Масс-спектр (HR-ESI-MS): m/z выч. для $\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{NiO}_7^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 637.2293, эксп: 637.2328.

Получение электроактивного полимера.

Приготовлен раствор мономера 6 с концентрацией 0.001 М (5.2 мг вещества мономера на 6 мл раствора), вещество растворено свежеприготовленным раствором 0.263 г LiClO_4 / 25 мл (0.0985 М \approx 0.1 М). Электрохимический синтез проводился в герметичной трехэлектродной ячейке, содержащей в качестве рабочего электрода стеклоуглеродную пластину площадью 1,37 cm^2 , в качестве вспомогательного электрода - стеклоуглеродную пластину площадью 25 cm^2 , в качестве электрода сравнения - серебряную проволоку, помещенную в раствор нитрата серебра с концентрацией 0,001 моль/л, отделенный мембраной от основного раствора. Для электроосаждения полимера выполнялось циклирование потенциалов в диапазоне -0.3 - 1.0 В со скоростью развертки 50 мВ/с.

Полученую пленку вместе с электродом промывали, взвешивали и переносили в раствор, содержа-

ший 1 моль/л LiClO_4 в ацетонитриле. Удельная емкость полученного композита, измеренная из циклических вольтамперограмм при скорости изменения потенциала электрода 50 мВ/с составила 330 Ф/г материала. Удельная энергия материала, измеренная при использовании его в макете суперконденсатора, содержащего в качестве анода и катода электроды, приготовленные по описанной выше схеме, составила 410 Дж/г.

Список использованной литературы.

[1] Патент США № 6383640В1, дата приоритета 03.03.2000, МПК H01G9/155, В32В9/00, С08G61/126, H01G11/48, H01L51/0036, Y02E60/13, Y10T428/30, «Conducting polymer for high power ultracapacitor», правообладатель «Los Alamos National Security LLC»

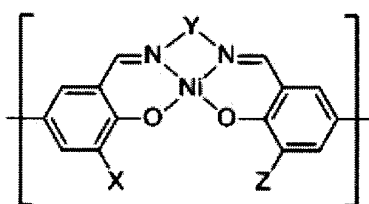
[2] Патент РФ № 2637258С2, дата приоритета 12.05.2016, МПК В82У30/00, С08L39/00, «Электроактивный полимер, электроактивный гибридный наноматериал, гибридный электрод для суперконденсатора и способы их получения», правообладатель «Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)» (**прототип электроактивного полимера и способа его получения**)

[3] Патент США № 7508650В1, дата приоритета 03.06.2003, МПК H01G11/26, H01G11/38, H01G11/48, Y02E60/13, Y10T29/417, «Electrode for electrochemical capacitor», правообладатель «More Energy Ltd»

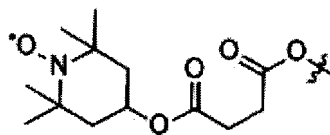
[4] Патент США № 6795293В2, дата приоритета 25.01.2002, МПК H01M6/36, H01G11/02, H01G11/26, H01G11/48, H01G9/22, H01M4/137, H01M4/60, H01M4/602, H01M4/606, Y02E60/13, «Polymer-modified electrode for energy storage devices and electrochemical supercapacitor based on said polymer-modified electrode», правообладатель «Powermers Inc» (**прототип электрода для энергозапасяющих устройств**)

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

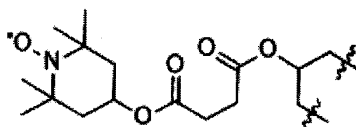
1. Электроактивный полимер, состоящий из повторяющихся мономеров общей формулы



включающий в себя основную поли(салицилидениминато)никелевую цепь и заместители X, Y и Z, заместители X и Z описываются структурной формулой

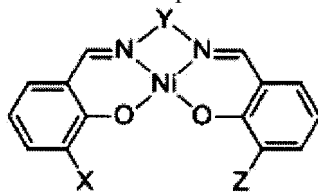


а заместитель Y представляет $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, или заместители X и Z представляют $-\text{CH}_3$, а заместитель Y описывается структурной формулой



2. Способ получения электроактивного полимера по п.1, заключающийся в окислительной электро-

химической полимеризации мономеров, включающий использование растворов солей лития или четвертичных аммониевых солей в ацетонитриле в качестве растворителя для проведения полимеризации, отличающийся использованием одного или нескольких различных мономеров общей формулы



где X, Y и Z являются такими, как определено в п.1.

3. Электрод для энергозапасяющих устройств на основе электроактивного полимера, состоящий из проводящего материала и нанесенного на него электроактивного слоя, отличающийся тем, что в качестве проводящего материала использована фольга из никеля, а в качестве электроактивного слоя использована пленка электроактивного полимера по п.1, нанесенная способом по п.2, толщиной от 10 нм до 1 мкм, на проводящий материал.

