

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202091608** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.02.18

(22) Дата подачи заявки
2019.01.29

(51) Int. Cl. **H01G 11/24** (2013.01)
H01G 11/34 (2013.01)
H01G 11/36 (2013.01)
H01G 11/60 (2013.01)
H01G 11/62 (2013.01)

**(54) УГЛЕРОДНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ УЛЬТРАКОНДЕНСАТОРА
С ДВОЙНЫМ СЛОЕМ И УЛЬТРАКОНДЕНСАТОР С ДВОЙНЫМ СЛОЕМ,
ВКЛЮЧАЮЩИЙ ЭТИ МАТЕРИАЛЫ**

(31) 62/610,973

(32) 2017.12.28

(33) US

(86) PCT/IB2019/050725

(87) WO 2019/130287 2019.07.04

(88) 2019.09.26

(71) Заявитель:

**СКЕЛЕТОН ТЕКНОЛОДЖИС
ГРУПП ОУ (ЕЕ)**

(72) Изобретатель:

**Леис Яан, Перксон Анти, Польманн
Себастьян, Арулепп Мати (ЕЕ)**

(74) Представитель:

Махлина М.Г. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к ионисторам и к углеродным электродным материалам для ионисторов. Ионистор содержит по меньшей мере одну пару противоположно заряженных микропористых углеродных электродов, состоящих из электрохимически активного углеродного материала, в котором поверхность активного углерода модифицирована множеством атомов или функциональных групп со свободной электронной парой, ковалентно связанной с гексагональным углеродом, и электролита, содержащего ионы, образующие электрический двойной слой на поверхности электрически заряженного углеродного электрода и компонент, изменяющий состояние заряда при перезарядке ультраконденсатора.

A1

202091608

202091608

A1

МПК2020: *H01G11/24;*
H01G11/34;
H01G11/36;
H01G11/60;
H01G11/62.

УГЛЕРОДНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ
УЛЬТРАКОНДЕНСАТОРА С ДВОЙНЫМ СЛОЕМ И
УЛЬТРАКОНДЕНСАТОР С ДВОЙНЫМ СЛОЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИЙ ЭТИ
МАТЕРИАЛЫ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Заявленное изобретение относится к области накопления и сохранения энергии, а именно к ультраконденсаторам, а более конкретно к ионисторам. Настоящее изобретение относится также к углеродным электродным материалам для ионистора.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Ультраконденсатор (также именуемый как суперконденсатор), охарактеризованный в настоящем описании, обеспечивает повышенную плотность энергии даже при использовании в нем в комбинации нанопористых углеродных материалов и электролитов для ионисторов.

Ультраконденсаторы обычно содержат активный материал, содержащийся в паре электродов, электролит, контактирующий с указанными электродами, ионопроницаемый сепаратор для разделения двух электродов и корпус для всей системы.

Известные ультраконденсаторы используются в различных областях техники, где удельная мощность более важна, чем плотность энергии. Для расширения области применения ультраконденсаторов их плотность удельной энергии должна быть увеличена до значений, превышающих 30 Вт*ч/л.

Обычно ультраконденсаторы разделяют на несколько классов. Наиболее значимым классом являются электрохимические конденсаторы с двойным слоем (EDLCs), являющиеся устройствами для накопления энергии, которые накапливают заряд и сохраняют энергию в электрохимическом двойном слое. Эти устройства доступны на рынке и обеспечивают плотность удельной энергии до 10 Вт*ч/л на каждом устройстве.

Другим классом ультраконденсаторов являются так называемые ионисторы, использующие обратимые электрохимические процессы на границе раздела электрод-электролит [Akinwalemiwa et al. J. Electrochem. Soc. 162 (2015) A5054-A5059]. Эти процессы могут быть осуществлены посредством выбора различных активных материалов, таких как оксиды металлов (RuO_2 , MnO_2). Кроме того, в электролите может присутствовать добавка для ионистора, такая как гидрохиноны или галогениды. Примеры возможных добавок для электролитов раскрываются в документах: [Lota et al. Electrochem. Comm. 13 (2011) 470–473; Senthilkumar et al. J. Mater. Chem. A, 1 (2013) 12386-12394; Frackowiak et al. Faraday Discuss. 172 (2014) 179–198].

В ионисторах обычно используют водные растворы электролитов, поскольку механизм накопления энергии зависит от протонного движения.

Поскольку водные растворы электролитов ограничивают рабочее напряжение этих устройств значениями ниже 1,2 В, плотность энергии при их использовании ограничена значениями до 50 Вт*ч/л на уровне вещества, соответствующего около 15 Вт*ч/л на уровне устройства.

Из уровня техники [Yu et al. J. of Power Sources 248 (2014) 1123-1126] известен органический электролит. Известный электролит функционирует при 2,5 В, обеспечивая плотность энергии 54 Вт*ч/кг на уровне вещества, что примерно равно 18 Вт*ч/л на уровне устройства. Другой источник информации [Sun et al. Microporous Mesoporous Mater. 128 (2010) 56] описывает добавку Cu^{2+} для ионной жидкости, $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$, электролита с

активированными угольными электродами. За счет окислительно-восстановительных процессов при добавке Cu наблюдалось почти двукратное увеличение емкости по сравнению с емкостью в чистой ионной жидкости. Однако, несмотря на достигнутую высокую плотность энергии $45 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$, этот электролит проявляет не вполне приемлемую электрохимическую стабильность из-за образования дендрита меди на поверхности электрода.

Плотность энергии ультраконденсаторов, содержащих электролиты для электрохимического накопления электричества, связана с площадью активной поверхности электрода, доступной для указанных электролитов. В известных из уровня техники системах активным материалом электродов обычно является активированный уголь (АУ), имеющий площадь удельной поверхности (SSA) до $1500 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако активная площадь поверхности в этих системах также зависит от доступных электролиту микропор и видов электроактивных веществ. У активированного угля распределение пор по размерам является широким, и активная площадь поверхности уменьшена.

Заявленный ультраконденсатор обеспечивает высокую плотность энергии $>30 \text{ Вт} \cdot \text{ч/л}$ на уровне устройства путем объединения карбидных углеродов с узким распределением пор по размеру и органического электролита для электрохимического накопления электричества.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение описывает устройство для электрохимического накопления энергии, которое обеспечивает высокую плотность энергии, сочетая при этом электрохимический двойной слой и энергию химического взаимодействия электрода и электролита.

Высокая плотность энергии посредством угольного электрода может быть обеспечена при соблюдении следующих условий:

- 1) электрод имеет достаточную электропроводность для доставки электрического заряда к токосъемнику, при этом проводимость активированных углей составляет около 10-20 См/см;
- 2) электрохимически активный углеродный компонент электродного материала должен иметь достаточно высокую площадь поверхности для ее заполнения ионами электролита, при этом максимальная теоретическая площадь поверхности электропроводящего углерода составляет 2630 м²/г, рассчитанная для однослойного графенового листа;
- 3) электрохимически активный углеродный компонент электрода должен иметь узкое распределение пор по размерам с параметрами размера пор, близкими к размерам ионов электролита;
- 4) электрод должен иметь достаточное количество равномерно распределенных мезо- и макропор для эффективного переноса ионов электролита к поверхности электрохимически активных частиц углерода в электроде;
- 5) активный углеродный компонент электрода должен иметь контролируемую степень графитизации - изогнутые графеновые слои, произвольно распределенные друг по отношению к другу для обеспечения хорошей электропроводности внутри и между частицами углерода в материале электрода;
- 6) активный компонент углерода электрода должен обладать поверхностными функциональными свойствами, которые обеспечивают обратимые химические взаимодействия между поверхностью электрода и ионами электролита.

Исходя из того, что размер ионов апротонного электролита менее 0,7 нанометров, а подходящим углеродным материалом для угольных электродов является нанопористый гексагональный (в основном sp²

гибридизированный атом углерода) углерод с пиковым размером пор не менее 0,7 нм (размер пор с максимальной концентрацией называется пиковым размером пор, пиковым поровым объемом или пиковой концентрацией пор). С другой стороны, экспериментально можно доказать, что размеры пор выше 1 нм значительно уменьшают плотность упаковки электрохимически активной поверхности, таким образом, преобладающий размер пор выше 1,0 нм находится вне диапазона размеров пор, которые охватываются настоящим изобретением.

Известно, что ионные жидкости, такие как соли 1-этил-3-метилимидазолия, обеспечивают высокую емкость конденсатора с двойным слоем с нанопористыми углеродными электродами в апротонных электрохимических конденсаторах с двойным слоем, предполагаемая причина состоит в асимметричных ионах. Размер катионов в ионной жидкости на основе соли 1-этил-3-метилимидазолия на самом коротком крае составляет всего 0,43 нм, а размер аниона - всего 0,29 нм, что позволяет эффективно использовать нанопоры электрода даже меньшего размера, чем 0,8 нм, которые обычно недоступны для ионов в обычных органических электролитах, таких как тетраэтиламмоний тетрафторборат или триэтилметиламмоний тетрафторборат. Удельная емкость высоконанопористого материала (карбидных углеродов) с пиковым размером пор $\sim 0,7$ нм, опробованного в электролите 1-этил-3-метилимидазолий бис-(трифторметилсульфонил)-имид, составляет около 160 Ф/г [Largeot et al. JACS 130 (2008) 2730-2731].

Исходя из значения емкости электрохимического конденсатора с двойным слоем (160 Ф/г), соответствующие элементарные заряженные частицы на грамм активного электродного материала составляют 2.81×10^{21} . С другой стороны, расчетное число атомов углерода в одном грамме угля равно 5.22×10^{22} . Исходя из этого значения, расчетное число атомов углерода, обеспечивающих действительную электрическую емкость

ультраконденсатора с двойным слоем посредством одного электрона, составляет около 17,8. Это означает, что один адсорбированный ион электролита использует ~18 атомов углерода для получения электрического элементарного заряда. Теоретическая плотность заряда электрохимического конденсатора с двойным слоем составляет один электрон на 6 атомов углерода, как было раскрыто Б. Э. Конвеем в 1999 году (электрохимические суперконденсаторы. Научные основы и технологические приложения., 1999). Однако из-за связи между конденсированными гексагональными углеродными циклами и геометрическими ограничениями в нанопористой углеродной решетке не вся поверхность доступна ионам.

Согласно настоящему изобретению эта емкость, по меньшей мере, удваивается за счет использования оптимально поверхностно-функционализованного нанопористого углерода, такого как, например, карбидный углерод, синтезированный из карбидов металлов или карбидов полуметаллов и электролита, содержащего ионы с размером меньше размера микропор углерода и включающего компонент, который обратимо изменяет состояние заряда при перезарядке ультраконденсатора.

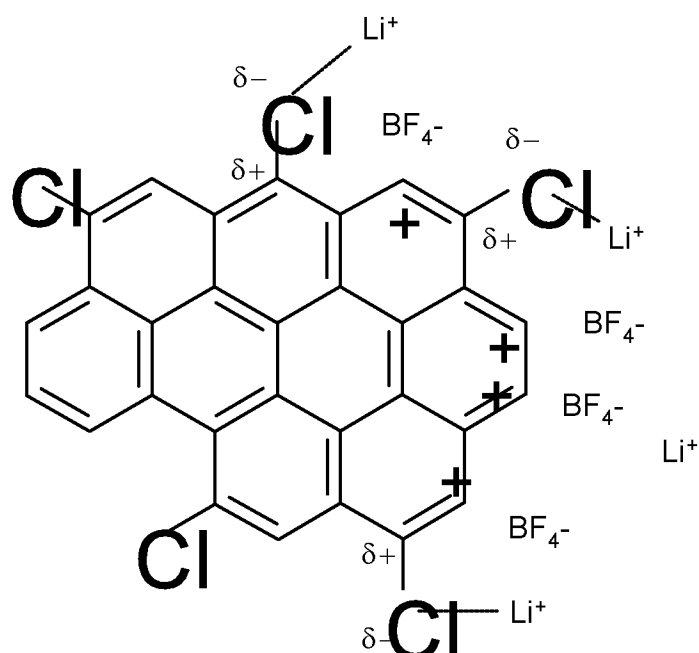
Подходящей химической модификацией поверхности электрохимически активного углеродного компонента электрода, которая может обеспечить обратимые химические взаимодействия электролита электрода, обеспечивающие дополнительное электрохимическое накопление энергии, может быть, например, любая ковалентно связанная электрохимически стабильная функциональная группа, имеющая свободную электронную пару. Одной из них является функционализированный хлором поверхностно-модифицированный углерод, который может быть изготовлен следующим образом:

- путем высокотемпературной обработки хлором карбида металла или карбида полуметалла;

- путем обработки хлором нано- или микропористого активированного угля при высокой температуре;
- - путем измельчения нано- или микропористого углерода в атмосфере хлора.

Один из примеров настоящего изобретения описывает ультраконденсатор с апротонным электролитом, имеющего электрическую емкость, обеспечивающую хранение энергии от обратимых взаимодействий между парой свободных электронов хлора и положительно заряженными катионами электролита.

Обратимое химическое взаимодействие хлора с электролитом схематично представлено следующим образом:



Таким образом, одним из объектов настоящего изобретения является микропористый углеродный материал для хранения энергии, характеризующийся изогнутыми графеновыми слоями, произвольно распределенными друг по отношению к другу, и имеющий поверхность,

модифицированную множеством атомов галогена, ковалентно связанных с гексагональным углеродом.

Таблица с примерами нанопористых углеродных электродов, характеризующих емкость электрохимического конденсатора с двойным слоем (примеры 1-12 с электролитом SPIRO/PC электролит ((1,1') - тетрафторборатная соль бипирролидиния в пропиленкарбонате), и с примерами, которые характеризуют электрохимический двойной слой + емкость псевдоконденсатора (примеры 1-12 с электролитом LiPF₆/EC-DMC (раствор гексафторфосфата лития в этиленкарбонате и диметилкарбонате). В примерах 1-6 представлены поверхностно модифицированные нанопористые углеродные электроды, имеющие не менее 3 мас.% атомов хлора, ковалентно связанных с электрохимически активным углеродом. Наиболее лучшая комбинация - электрохимического двойного слоя + емкость псевдоконденсатора - достигается при использовании материалов, охарактеризованных в примерах 5-6, LiPF₆/EC-DMC (раствор гексафторфосфата лития в этиленкарбонате и диметилкарбонате), что подтверждает испрашиваемый объем правовой охраны.

Таблица 1.

Примеры (2-6) и сравнительные примеры (1, 7-8), характеризующие емкость ионистора и подтверждение увеличение его емкости

№ углеро д- карбид ное произв	Мат е- риал	Удель ная поверх - ность [м ² /г]	V _{Tota} l [см ³ /г]	V _{micr} o [см ³ /г]	Эле к- трод	C @ 0.5 мА [Ф/г]	
						С(Положи- тельный)	С(Отрицатель- ный)
	Знач				Знач		
	е- ние				е- ние		

од-ное										
						SPIRO/ PC	LiPF6/ EC- DMC	SPIRO/ PC	LiPF6/ EC- DMC	
1	C(TiC)- 500	293	1062	0.84 5	0.45 7	306	103	н/д	57.3	н/д
2	C(TiC)- 600	292	1127	0.51 7	0.48 4	304	112.3	70.8	78.6	67.9
3	C(TiC)- 700	289	1175	0.54 0.50 6		302	124.9	90.8	104	101.9
4	C(TiC)- 800	288	1325	0.61 2	0.56 3	300	133.2	113.6	122.5	94
5	C(TiC)- 900	285	1423	0.67 4	0.59 5	299	116.2	150.6	110.5	134.6
6	C(TiC)- 1000	284	1488	0.72 0.59 7		296	114.3	142.7	100.2	120.5
7	C(TiC)- 500-H2	295	1175	0.53 9	0.50 5	307	130.7	79.1	96.7	93.6
8	C(TiC)- 600-H2	294	1287	0.58 8	0.55 4	305	126.3	99.9	102.9	77.8
9	C(TiC)- 700-H2	291	1376	0.63 4	0.58 7	303	137.2	141.5	119.5	86.1
10	C(TiC)- 800-H2	290	1388	0.64 3	0.58 7	301	н/д	70.9	н/д	73.7
11	C(TiC)- 900-H2	287	1459	0.68 7	0.60 6	298	123	124.4	111.5	89.7
12	C(TiC)- 1000- H2	286	1489	0.72 0.60 5		297	120.9	113.8	111	82.4

Кроме того, поскольку общая емкость ионисторного ультраконденсатора включает в себя как электрическую двухслойную емкость, так и емкость ионистора, важной характеристикой электрода является средний размер пор электрохимически активного углерода. В случае карбидных углеродов общее правило заключается в том, что чем выше температура синтеза карбидных углеродов, тем выше средний размер

пор. Различные электролиты имеют различные размеры ионов, для которых требуется различные средние размеры пор для получения емкости электрохимического двойного слоя.

Примеры высоких емкостей электрохимического конденсатора с двойным слоем, обеспечиваемых с помощью нанопористых карбидных углеродов в различных электролитах, представлены в Таблице 2, которая также включает пример с $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (раствором гексафторфосфата лития в этиленкарбонате и диметилкарбонате), демонстрирующим превосходную удельную емкость за счет дополнительного компонента, отображенного на приведенной выше схеме.

Таблица 2.

Удельная емкость и удельная энергия для различных электрохимических систем

карбидные углероды (карбид – температур а синтеза)	Электролит	Удель- ная емкость (Ф/г)	Энергия при 2,85 В, Вт*ч/кг, для материал а	Источник информации
TiC-600	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BF}_4\text{N}_2$	160	45.1	(Тестовая ячейка) материалы конференций Advanced Automotive Battery 2010
TiC-700	SPIRO/PC	128	36.1	(Тестовая ячейка)

				Литий-ионный суперконденсатор (проект)
TiC-600	TEMA/AN*	129	36.4	(Тестовая ячейка) Литий-ионный суперконденсатор (проект)
TiC-800	TEMA/AN	135	38.1	(Тестовая ячейка) Литий-ионный суперконденсатор (проект)
TiC-900	LiPF ₆ /EC+DMC	142	40.0	(Тестовая ячейка) Литий-ионный суперконденсатор (проект)
TiC-600/TiC-800-LPT	TMEA/AN**	130	36.7	1460F Ультраконденсатор***
TiC-900	TEMA/AN	119	33.6	4400F Ультраконденсатор****

* ТЕМА/АН - соль 1-этил-3-метилимидазолия в ацетонитриле;

** ТМЕА/АН - соль триметилэтиламмония в ацетонитриле;

*** 1460 F Устройство Skeleton Technologies призматическое 38*38*89 мм с общим весом 202 г

**** 4400F Устройство Skeleton Technologies, цилиндрическое (60мм*138мм) с общим весом 536 г

Следующий пример содержит оценку производительности для ультраконденсатора с комбинированным электрическим двойным слоем (EDL-) и емкостью для электрохимического накопления энергии в соответствии с настоящим изобретением.

Расчеты:

- Емкость электрического двойного слоя электрода на основе карбида углерода: 160 Ф/г в ионной жидкости.

Следовательно, принимая коэффициент преобразования 2,6 между конденсатором с двойным электрическим слоем и конденсатором с двойным электрическим слоем + емкостью для электрохимического накопления энергии, получают общую удельную емкость, включая емкость для электрохимического накопления энергии, равную:

$160 \text{ Ф/г} * 2.6 = 416 \text{ Ф/г}$ (на электрод на основе углерод-карбидного производного), что составляет 104 Ф/г (на пару углерод-карбидных электродов).

- В современном 3200 Ф ультраконденсаторе масса угольного электрода, изготовленного из активированного угля (YP-50), составляет около 127 г (плотность 0,6 г/см³).

Принимая плотность электрода из карбидного углерода с покрытием равной 0.75 г/см³, "фактическая" масса электрода составляет 159 г, что обеспечивает для устройства суммарную емкость (конденсатора с двойным электрическим слоем + емкости для электрохимического накопления энергии):

$$104 \text{ Ф/г} * 159 \text{ г} = \mathbf{16536 \text{ Ф.}}$$

- Полный двойной электрический слой - имеющий вес ультраконденсатора с активированным углем (YP-50) = 533 г

- Вес ультраконденсатора за счет более высокой плотности карбидного углерода по сравнению с активированным углем (YP50): $533 \text{ г} + 32 \text{ г} = 565 \text{ г}$ (с ацетонитрильным электролитом)

- Вес электролита с ионной жидкостью выше и дает разницу в весе:

$300 \text{ г (ионная жидкость)} - 214 \text{ г(An)} = 86 \text{ г (плотность ионной жидкости } \sim 1.3 \text{ г/см}^3)$

- Масса ультраконденсатора с ионной жидкостью в виде электролита:

$$565 \text{ г} + 86 \text{ г} = \mathbf{651 \text{ г}}$$

Полная энергия (электрохимический конденсатор с двойным слоем + псевдоконденсатор) ультраконденсатора при рабочем напряжении 3,0 В:

$$16536 \text{ Ф} * 3\text{В}^2 * 0.5 / 3600 = \mathbf{20.7 \text{ Вт*ч}}$$

Удельная накопленная энергия устройства:

$$E = 20.7 / 0.651 = \mathbf{31.8 \text{ Вт*ч/кг (ионная жидкость)}}$$

$$E_d = 20.7 / 0.39 = 53.8 \text{ Вт*ч/л}$$

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Ионистор, содержащий по меньшей мере одну пару противоположно заряженных микропористых углеродных электродов, состоящих из:

электрохимически активного углеродного материала, у которого поверхность активного углерода модифицирована множеством атомов или функциональных групп со свободной электронной парой, ковалентно связанной с гексагональным углеродом, и

электролита, содержащего ионы, образующие двойной электрический слой на поверхности электрически заряженного углеродного электрода и компонент, изменяющий состояние заряда при перезарядке ультраконденсатора.

2. Ионистор по п. 1, характеризующийся тем, что изменение состояния заряда электролитного компонента может быть обеспечено обратимым взаимодействием электролитного компонента с атомами или функциональными группами на поверхности углеродных электродов.

3. Ионистор по п. 1, характеризующийся тем, что электрохимически активный углеродный материал характеризуется изогнутыми графеновыми слоями, произвольно распределенными друг относительно друга, и содержащий активную углеродную поверхность, модифицированную множеством атомов галогена, ковалентно связанных с гексагональным углеродом.

4. Ионистор по п. 1, характеризующийся тем, что активный углеродный материал представляет собой нанопористый гексагональный углерод с пиковым размером пор не менее 0,7 нм, но не более 1,0 нм.

5. Ионистор по п. 1, характеризующийся тем, что электролит содержит ионы с размером меньше размера микропор

углерода и включает компонент, который обратимо изменяет состояние заряда при перезарядке ультраконденсатора.

6. Ионистор по п. 1, характеризующийся тем, что электрохимически активный углеродный материал с химически модифицированной поверхностью представляет собой функционализированный хлором поверхностно-модифицированный углерод, полученный путем обработки хлором карбида металла или карбида полуметалла при высокой температуре.

7. Ионистор по п. 1, характеризующийся тем, что электрохимически активный углеродный материал с химически модифицированной поверхностью представляет собой функционализированный хлором поверхностно-модифицированный углерод, полученный путем обработки хлором нано- или микропористого активированного угля при высокой температуре.

8. Ионистор по п. 1, характеризующийся тем, что электрохимически активный углеродный материал с химически модифицированной поверхностью представляет собой функционализированный хлором поверхностно-модифицированный углерод, полученный путем измельчения нано- или микропористого углерода в атмосфере хлора.

9. Ионистор по п.п. 6 или 7, характеризующийся тем, что обработку хлором при высокой температуре проводят при температуре от 600 до 1000°C.

10. Ионистор по п. 1, характеризующийся тем, что электролитом, содержащим ионы, является ионная жидкость, такая как соли 1-этил-3-метилимидазолия или раствор гексафторфосфата лития в этиленкарбонате и диметилкарбонате.