

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **039592**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.02.15**

(51) Int. Cl. **H01G 11/86** (2013.01)  
**H01G 11/26** (2013.01)

(21) Номер заявки  
**201790917**

(22) Дата подачи заявки  
**2015.11.02**

---

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ**

---

(31) **62/073,090**

(56) JP-A-2001035756

(32) **2014.10.31**

JP-A-2001230158

(33) **US**

JP-A-2001307964

(43) **2017.11.30**

US-A1-2014127570

(86) **PCT/EP2015/075495**

(87) **WO 2016/066860 2016.05.06**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ОЮ СКЕЛЕТОН ТЕКНОЛОДЖИЗ  
ГРУП (ЕЕ)**

(72) Изобретатель:  
**Перксон Анти, Арулепп Мати, Лейс  
Яан (ЕЕ)**

(74) Представитель:  
**Нилова М.И. (RU)**

---

(57) Изобретение относится к способу получения углеродного материала высокой плотности для углеродных электродов высокой плотности во влажном процессе свободном от органических растворителей, включающему стадии предварительного уплотнения углеродно-полимерного композита во влажном процессе, получения сухого предшественника из предварительно уплотненного углеродно-полимерного композита в форме суспензии посредством испарения водного раствора из суспензии указанного углеродно-полимерного композита, последующего измельчения неразрушающим путем перемешанного сухого предшественника с получением гранулированного порошка углеродно-полимерного композита и последующего получения пленки углеродно-полимерного композита из указанного гранулированного порошка углеродно-полимерного композита.

**B1**

**039592**

**039592**

**B1**

### Область техники

Настоящая заявка связана и испрашивает приоритет на основании принадлежащей тому же правообладателю предварительной патентной заявки № 62/073090, поданной 31 октября 2014 г., которая включена в настоящий документ посредством ссылки.

Настоящее изобретение относится, в общем, к области аккумуляторов энергии на основе углерода. Более конкретно, настоящее изобретение относится к ультраконденсатору, имеющему по меньшей мере один углеродный электрод с двойным электрическим слоем. Настоящее изобретение также относится к усовершенствованиям в способе получения углеродных электродов высокой плотности.

### Уровень техники

Углеродные электроды широко используют для аккумуляции энергии, например, в конденсаторах на основе двойного электрического слоя (ДЭС). Конденсаторы на основе ДЭС, также называемые ультраконденсаторы или суперконденсаторы, состоят из имеющих высокую удельную поверхность углеродных электродов, прикрепленных к металлическим токосборникам и проложенных пористым разделительным листом. Разделитель обычно представляет собой пленку из полимера, такого как полиэтилен, полипропилен, бумагу на основе целлюлозы и т.д. или любой пористый непроводящий материал. Типичный ультраконденсатор описан в US 6602742. Углеродный электрод на основе ДЭС может быть также присоединен к электроду электрохимической батареи с получением так называемого гибридного конденсатора.

Пористые углеродные электроды аккумулируют энергию посредством физической адсорбции ионов электролита. Таким образом, чем больше площадь поверхности углерода, тем больше энергии может аккумулировать углеродный электрод. С другой стороны, чем выше удельная поверхность, тем меньше размеры аккумулирующего энергию устройства, которое может быть изготовлено, что имеет решающее значение для многих приложений аккумуляции энергии. Одна задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы предложить углеродный электрод, имеющий высокую плотность упаковки.

Углеродные электроды прикреплены к металлическому токосборнику, обычно алюминиевой фольге, посредством покрытия, приклеивания или ламинирования. Однако непосредственное нанесение углеродного слоя на токосборник приводит к относительно низкому уплотнению углеродных частиц и, таким образом, не является благоприятным для аккумулирующих энергию устройств высокой плотности. Углеродные электроды, изготовленные посредством технологии валкового прессования и затем прикрепленные к токосборнику, обладают преимуществом, когда целью являются электроды с повышенной плотностью энергии.

В документе предшествующего уровня техники (WO 2006/135495) описан способ получения углеродной пленки валковым прессованием сухой смеси активного углерода и полимерного связующего материала. Недостаток технологии с полным отсутствием растворителя заключается в том, что почти невозможно уплотнение сухой смеси для достижения высокой плотности упаковки углеродных частиц. Для сухого уплотнения путем каландрирования требуются приложения высоких нагрузок, которые приводят к частичному растрескиванию или разрушению углеродных частиц, что уменьшает механическую прочность и электропроводность получаемых углеродных электродов. Уплотнение углеродных частиц из влажной суспензии осуществляется легче и не вызывает разрушения.

В документе US 2006143884 (A1), 6.07.2006 (Maxwell Technologies, Inc.) описан способ изготовления электрода. Согласно данному способу токосборник и пленку активного электродного материала получают и укладывают друг на друга таким образом, что первая поверхность токосборника находится в контакте с пленкой. Получаемую укладку токосборника и пленки затем ламинируют прессованием, вызывая уплотнение пленки и ее прикрепление к первой поверхности токосборника и получая в результате ламинированное изделие в форме электрода. Ламинирование осуществляют таким образом, что пленка уплотняется без растяжения в степени, требующей обрезки.

В документе US 20050271798 (A1), 8.12.2005 (Maxwell Technologies, Inc.) описан способ для технологии изготовления электрода с уменьшенным числом технологических стадий. Согласно указанному способу фибриллизированные частицы активного электродного материала наносят на первую поверхность токосборного листа. Токосборный лист и фибриллизированные частицы затем каландрируют с получением пленки первого активного электродного материала, прикрепленной к первой поверхности токосборного листа. Фибриллизированные частицы, нанесенные на первую поверхность, получают с применением сухого процесса, такого как технологии сухого перемешивания и сухой фибриллизации.

В документах предшествующего уровня техники также описан способ получения углеродных листов валковым прессованием влажной суспензии активного углерода и полимерного связующего материала, где органические растворители использованы для получения суспензии (US 6602742; WO 2011/135451).

Растворитель способствует диспергированию связующего материала между углеродными частицами, а также упрощает уплотнение частиц в процессе валкового прессования в углеродный лист. Когда применяют углеродные частицы с высоким содержанием микропор (по определению IUPAC, это поры с диаметром менее 2 нм), недостаток органических растворителей заключается в том, что молекулы растворителя захватываются в мелких порах, и, таким образом, затрудняется их удаление из углеродных

электродов перед пропитыванием электролитом. С другой стороны, следы нежелательного растворителя в электроде могут значительно сокращать срок службы аккумулирующего устройства. Вследствие необходимости извлечения или выжигания испаряющихся органических растворителей, процесс высушивания является дорогостоящим и увеличивает себестоимость производства аккумулирующего устройства. Таким образом, задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы устранить органические растворители из способа получения углеродных электродов. В то же время, настоящее изобретение отличается от предшествующего уровня техники, поскольку задачей настоящего изобретения является технология, которая обеспечивает высокую плотность упаковки углеродного материала и хорошее сцепление углеродных частиц в углеродном электроде. Указанные характеристики будут обеспечивать высокую плотность энергии углеродного электрода, хорошую электропроводность и продолжительный срок службы электрода в течение электрохимических циклов.

#### **Сущность изобретения**

Настоящее изобретение включает способ получения пористой проводящей пленки для применения в аккумулирующем энергоустройстве. Данный способ объединяет следующую последовательность стадий:

- 1) предварительное уплотнение углеродно-полимерного композита во влажном процессе;
- 2) получение сухого предшественника для углеродно-полимерной пленки;
- 3) получение углеродно-полимерной пленки посредством компрессионной обработки.

Согласно настоящему изобретению предварительное уплотнение необходимо для получения агломератов углеродных частиц, соединенных друг с другом полимерными цепями. Предварительное уплотнение осуществляют в кремообразной углеродно-полимерной суспензии, которую увлажняет водный раствор, например жидкость на водной основе или вода (дистиллированная вода). В разнообразных способах, описанных в документах предшествующего уровня техники для получения пленки углеродных электродов на основе ДЭС, применение воды исключали в целях уменьшения возможности захвата воды в микропорах, высушивание которых могло бы оказаться затруднительным перед заполнением электролитом. Однако неполное удаление воды может нанести серьезный вред ультраконденсатору на основе органического электролита.

Новизна настоящего изобретения заключается в том, что вода поддерживает диспергирование нерастворимого полимерного связующего материала, такого как фторалкильный полимер (например, политетрафторэтилен - PTFE), в углеродной суспензии. Кроме того, согласно настоящему изобретению вода легко испаряется из суспензии, потому что гидрофобная поверхность микропористого углерода, используемого для получения суспензии, предотвращает проникновение воды в нанопоры. Предварительное уплотнение включает следующую последовательность процедур (фиг. 1):

- 1) нанесение водного раствора, свободного от органических растворителей, на углеродный порошок таким образом, что углерод и водный жидкий раствор образуют кремообразную углеродную суспензию;
- 2) диспергирование нерастворимого полимерного связующего материала, такого как полимерное фторалкильное соединение, в кремообразной углеродной суспензии с получением гомогенной суспензии углеродно-полимерного композита;
- 3) испарение водного раствора из углеродно-полимерного композита;
- 4) последующее измельчение без разрушения высушенного углеродно-полимерного композита с получением гранул.

Согласно другому аспекту предварительное уплотнение может дополнительно включать обработку посредством предварительного перемешивания компонентов углеродного электрода в высокосдвиговом смесителе (фиг. 2). Вот последовательность процедур получения предварительно уплотненного углеродного материала, которая приводит к превосходному углеродному электроду высокой плотности, таким образом, составляет неотъемлемую часть настоящего изобретения:

- 1) предварительное перемешивание во влажном состоянии пористого углерода, необязательной проводящей добавки и связующего материала, выбранного из фторированных полимеров, бутилкаучуков или так называемых трехмерных связующих материалов, таких как карбоксиметилцеллюлоза (СМС);

- 2) испарение водного раствора из предварительно перемешанного углеродно-полимерного композита;

- 3) высокосдвиговое компаундирование, которое обеспечивает хорошее распределение компонентов электродного материала (например, микропористого углерода, технического углерода и фторированного полимера) в электродном материале и в то же время обеспечивает хорошую упаковку углеродных частиц (до максимального теоретического уплотнения) и дополнительное улучшение образования трехмерной сетки между фторуглеродным связующим материалом и углеродными частицами посредством сдвигающего действия между перемешивающей лопастью смесителя и стенками камеры для перемешивания. Высокосдвиговый смеситель может быть использован в периодическом, а также в непрерывном режиме.

Высокосдвиговый смеситель может представлять собой любое смесительное экструдированное устройство, которое обеспечивает сдвигающее действие между перемешивающей лопастью и стенками камеры для перемешивания;

- 4) гранулирование получаемого в результате материала до размера частиц от 10 до 1000 мкм в зави-

симости от требуемой толщины конечного электрода. Каждая отдельная гранула сохраняет плотность предварительно уплотненного материала, и, следовательно, требуется меньшее усилие для процесса каландрирования.

После этого гранулы предварительно уплотненного углеродно-полимерного композита подвергают прессованию, например, посредством валков, получая пористую проводящую пленку. Другой аспект заключается в том, чтобы наносить гранулы электростатическим или другим способом на поверхность токосборника (такого как металлическая фольга, например алюминиевая, титановая или медная) с последующим каландрированием для достижения хорошего электрического контакта между углеродом и токосборником.

### Краткое описание чертежей

Фиг. 1 - общая последовательность процедур, применяемая для предварительного уплотнения электродного материала перед получением электрода;

фиг. 2 - общая последовательность процедур, включающая высокосдвиговую обработку и применяемая для предварительного уплотнения электродного материала перед получением электрода.

### Наилучший вариант осуществления изобретения

Согласно настоящему изобретению способ получения углеродного материала высокой плотности для углеродных электродов высокой плотности во влажном процессе свободном от органических растворителей включает следующие стадии:

а) предварительное уплотнение углеродно-полимерного композита во влажном процессе, включающее:

i) нанесение водного раствора свободного от органических растворителей на углеродный порошок с получением кремообразной суспензии углеродного порошка и водного раствора, при котором водный раствор не проникает в нанопоры углеродного порошка,

ii) диспергирование нерастворимого полимерного связующего материала до кремообразной суспензии углеродного порошка и водного раствора с получением гомогенной смеси углеродно-полимерного композита в форме суспензии;

б) получение сухого предшественника из предварительно уплотненного углеродно-полимерного композита в форме суспензии посредством испарения водного раствора из указанной суспензии углеродно-полимерного композита,

в) последующее измельчение неразрушающим путем перемешанного сухого предшественника до гранулированного порошка углеродно-полимерного композита и последующее получение пленки углеродно-полимерного композита из указанного гранулированного порошка углеродно-полимерного композита.

Перед получением кремообразной суспензии углеродного порошка и водного раствора на стадии а) i) в водный раствор добавляют ионное соединение в качестве компонента электролита.

Перед получением кремообразной суспензии углеродного порошка и водного раствора на стадии i) в водный раствор добавляют растворимые в воде неорганические соединения для модификации химико-физических свойств углеродного электрода высокой плотности.

На стадии в) перемешанный сухой предшественник компаундируют посредством высокосдвиговой обработки и после этого углеродно-полимерный композит измельчают с получением углеродно-полимерного гранулированного порошка.

На стадии d) из углеродно-полимерного гранулированного порошка получают углеродный лист высокой плотности.

Нерастворимый полимерный связующий материал представляет собой полимерное фторалкильное соединение или содержит по меньшей мере один фторированный полимер, или указанный полимерный связующий материал представляет собой политетрафторэтилен.

Углеродный порошок состоит по меньшей мере на 70% из пористого неупорядоченного углерода, который, например, представляет собой активированный углерод или получен из карбида углерода.

Посредством высокосдвиговой обработки обеспечивают одновременную фибрилляцию и уплотнение гранулированного порошка углеродно-полимерного композита.

Углеродные электроды высокой плотности получают из углеродного материала высокой плотности, полученного настоящим способом, как описано выше.

Углеродный электрод высокой плотности имеет плотность пленки углеродно-полимерного композита более чем  $0,67 \text{ г/см}^3$ .

Электроды высокой плотности могут быть использованы в аккумулирующих энергию устройствах, таких как ультраконденсаторы или гибридные конденсаторы.

Следующие примеры более подробно разъясняют предмет настоящего изобретения. Однако следует понимать, что настоящее изобретение, разумеется, не ограничено указанными примерами.

Пример 1.

Водный раствор свободный от растворителей добавляют в углеродный порошок в таком количестве, что углерод и водный раствор образуют кремообразную углеродную суспензию. Точное количество водного раствора зависит от пористости углеродного порошка, но обычно массовое соотношение рас-

твора и углерода составляет 3:1. В одном варианте реализации водным раствором свободным от органических растворителей может быть вода (дистиллированная вода). В другом варианте реализации указанный водный раствор может содержать ионное соединение, используемое в качестве компонента электролита. В других вариантах реализации водный раствор может содержать разнообразные растворимые в воде соединения, используемые для модификации физико-химических свойств углеродного электрода, имеющего высокую удельную поверхность.

После этого желаемое количество полимерного фторалкильного соединения диспергируют в кремообразной углеродной суспензии с получением гомогенной суспензии углеродно-полимерного композита. В одном варианте реализации фторалкильное соединение может представлять собой политетрафторэтилен (PTFE). В другом варианте реализации оно может представлять собой любой полностью или частично фторированный углеводородный полимер. Углеводородный полимер может представлять собой полиэтилен (PE), полипропилен (PP), полистирол (PS), полиакрилонитрил (PAN), полиакриламид (PAA), резорцино-формальдегидные смолы (RF), полиизобутилен, поли-п-ксилилен или сополимеры этилена и пропилена. Количество PTFE, используемое для получения углеродно-полимерного композита, зависит от размера углеродных частиц и конечной толщины углеродной ленты, но обычно составляет от 4 до 12 мас.% по отношению к общей массе сухих компонентов композита, содержащего углерод и PTFE.

На следующей стадии воду испаряют из уплотнённой смеси углеродного порошка и PTFE, что можно осуществлять при атмосферном давлении и температуре от 120 до 140°C в интенсивно вентилируемой сушильной камере. После этого высушенную спекшуюся массу из углеродного порошка и PTFE измельчают с помощью неразрушающего смесителя и получают гранулы. Здесь неразрушающее измельчение означает, что для измельчения не могут быть использованы никакие лезвия, которые могли бы наносить повреждения полимерным цепям, образующимся в углеродных агломератах в процессе предварительной уплотнительной обработки.

Затем, на следующей стадии, содержащие углерод и PTFE гранулы могут быть непосредственно раскатаны в тонкую углеродную ленту посредством применения одностадийного или многостадийного каландрирования. В другом варианте реализации содержащий углерод и PTFE порошок сначала экструзируют, получая толстую исходную ленту, причем экструзию можно осуществлять, например, посредством применения валкового пресса, оборудованного питающим устройством для введения порошка, содержащего углерод и PTFE. В одном примере толщина исходной ленты может составлять от 200 до 400 мкм.

На заключительной стадии содержащую углерод и PTFE ленту уплотняют посредством каландрирования для достижения желательной толщины ленты, которая может представлять собой любую толщину, например от 30 до 200 мкм.

#### Пример 2.

Поляризуемые углеродные электроды получали следующим образом.

Предварительно уплотненную смесь, содержащую 87 мас.% микропористого углерода (YP-50F, Kuraray), 3 мас.% технического углерода (Super C60, Timcal) и 10 мас.% политетрафторэтилена (PTFE, Aldrich, 60% суспензия в воде), получали согласно способу примера 1 и подвергали многостадийной прокатке с получением углеродной пленки, имеющей конечную толщину 60 мкм. Была достигнута плотность 0,74 г/см<sup>3</sup>.

#### Пример 3. Процесс высокосдвигового перемешивания.

В высокосдвиговый смеситель загружали порцию углеродного электродного материала, полученного согласно способу примера 1. Смеситель был оборудован устройством для измерения момента вращения. Смесь для электродного материала перемешивали до тех пор, пока момент вращения при перемешивании не достигал желательного или максимального значения (в зависимости от типа высокосдвигового смесителя).

На следующей стадии полученный в результате материал, представляющий собой плотное каучукообразное вещество, вводили в процесс неразрушающего гранулирования/измельчения до размера частиц от 10 до 1000 мкм, в зависимости требуемой толщины конечного электрода. Каждая отдельная гранула сохраняет плотность предварительно уплотненного материала, и, следовательно, требуется меньшее усилие для процесса каландрирования.

Примеры, собранные в табл. 1, представляют основные характеристики углеродных электродов, полученных согласно настоящему изобретению из предварительно уплотненных гранул композита углерода и связующего материала, предварительно обработанных в высокосдвиговом смесителе.

Характеристики электродов различной толщины, полученных из трех различных электродных композиций (№№ 1-3)

Электродная композиция	Номер электрода	Геометрическая плотность, г/см <sup>3</sup>	Удельная поверхность по ВЕТ, м <sup>2</sup> /г	Удельный объем микропор, см <sup>3</sup> /г	Полный удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Толщина, мкм
90% AC1 + 10% PTFE	1#1	0,81	1126	0,46	0,55	62
	1#2	0,80				58-59
	1#3	0,80				65-66
90% AC1/AC2 (3/2) + 10% PTFE	2#1	0,79	1064	0,44	0,52	58-59
	2#2	0,79				67-68
87% AC2 + 3% CB + 10% PTFE	3#1	0,67	1219	0,49	0,61	65
	3#2	0,67				58-59

AC1 и AC2 - активированный углерод, CB - технический углерод, PTFE – политетрафторэтилен.

Высокодвиговая обработка в процессе предварительного уплотнения смеси углерод и PTFE обеспечивает уменьшение относительного количества связующего материала (табл. 2), требуемого для эффективного связывания углеродных частиц в электроде, что является благоприятным для увеличения количества активных материалов (т.е. пористого углерода) в заданном объеме аккумулирующего энергию элемента.

Таблица 2

Сравнение плотностей, достижимых с использованием различных количеств связующего материала в предварительно уплотненном электродном материале, полученном согласно настоящему изобретению

Номер образца	Электродная композиция	Насыпная плотность уплотненного электродного материала после высокодвиговой обработки, г/см <sup>3</sup>	Масса экспериментального образца (г)	Высота экспериментального образца (см)
№ 9	87% AC2+3% CB+ 10% PTFE	0,664	0,53732	0,74
№ 16	92% AC2+3% CB+ 5% PTFE	0,657	0,53245	0,741

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения углеродного материала высокой плотности для углеродных электродов высокой плотности во влажном процессе свободном от органических растворителей, включающий следующие стадии:

- a) предварительное уплотнение углеродно-полимерного композита во влажном процессе,
  - i) нанесение водного раствора свободного от органических растворителей на углеродный порошок с получением кремообразной суспензии углеродного порошка и водного раствора, при котором водный раствор не проникает в нанопоры углеродного порошка,
  - ii) диспергирование нерастворимого полимерного связующего материала в кремообразной суспензии углеродного порошка и водного раствора с получением гомогенной смеси углеродно-полимерного композита в форме суспензии; где указанный полимерный связующий материал применяют в количестве от 4 до 12 мас.% по отношению к общей массе сухих компонентов в указанном углеродно-полимерном композите;
- b) получение сухого предшественника из предварительно уплотненного углеродно-полимерного

композита в форме суспензии посредством испарения водного раствора из суспензии указанного углеродно-полимерного композита, и

с) последующее измельчение неразрушающим путем перемешанного сухого предшественника до гранулированного порошка углеродно-полимерного композита и последующее получение пленки углеродно-полимерного композита из указанного гранулированного порошка углеродно-полимерного композита.

2. Способ по п.1, в котором на стадии а) i) перед получением кремообразной суспензии углеродного порошка и водного раствора в водный раствор добавляют ионное соединение в качестве компонента электролита.

3. Способ по п.1, в котором на стадии i) перед получением кремообразной суспензии углеродного порошка и водного раствора в водный раствор добавляют растворимые в воде неорганические соединения для модификации химико-физических свойств углеродного электрода высокой плотности.

4. Способ по п.1, в котором на стадии с) перемешанный сухой предшественник компаундируют в процессе высокосдвиговой обработки, и после этого углеродно-полимерный композит измельчают до углеродно-полимерного гранулированного порошка.

5. Способ по п.1, в котором на стадии d) углеродный лист высокой плотности получают из углеродно-полимерного гранулированного порошка.

6. Способ по п.1, в котором нерастворимый полимерный связующий материал представляет собой полимерное фторалкильное соединение.

7. Способ по п.1, в котором нерастворимый полимерный связующий материал содержит по меньшей мере один фторированный полимер.

8. Способ по п.1, в котором полимерный связующий материал представляет собой политетрафторэтилен.

9. Способ по п.1, в котором углеродный порошок состоит по меньшей мере на 70% из пористого неупорядоченного углерода.

10. Способ по п.9, в котором пористый неупорядоченный углерод представляет собой активированный уголь.

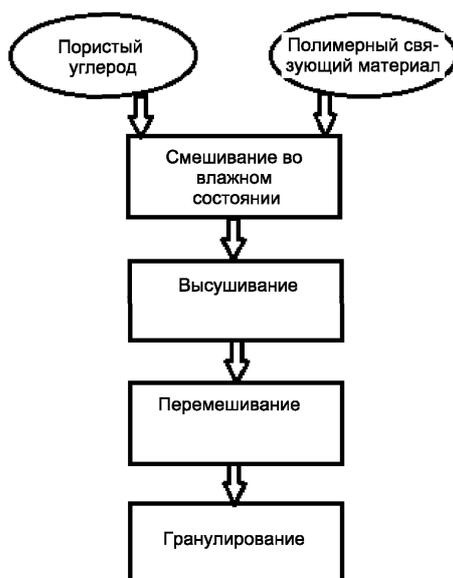
11. Способ по п.9, в котором пористый неупорядоченный углерод представляет собой полученный из карбида углерод.

12. Способ по п.4, в котором посредством высокосдвиговой обработки достигают одновременной фибрилляции и уплотнения гранулированного порошка углеродно-полимерного композита.

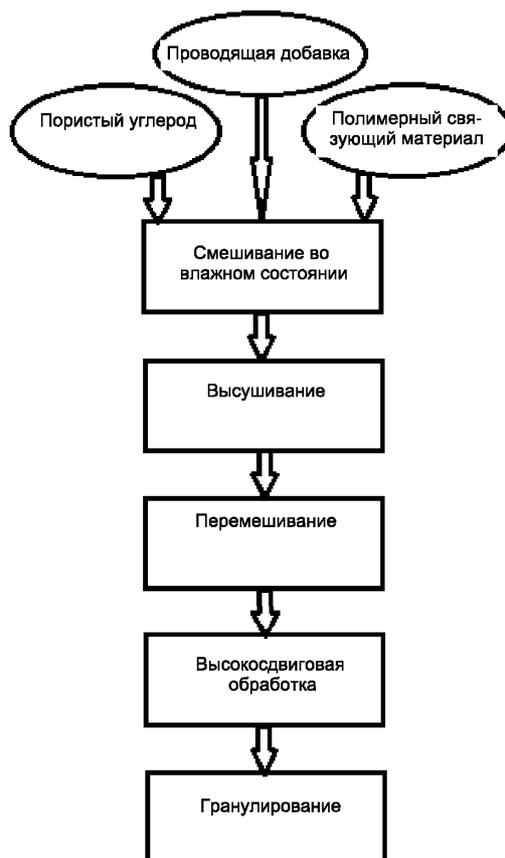
13. Углеродные электроды высокой плотности, полученные из углеродного материала высокой плотности, полученного способом по пп.1-12.

14. Углеродный электрод высокой плотности по п.13, в котором плотность пленки углеродно-полимерного композита составляет более чем  $0,67 \text{ г/см}^3$ .

15. Применение электродов высокой плотности по п.13 в аккумулирующих энергию устройствах, таких как ультраконденсаторы или гибридные конденсаторы.



Фиг. 1



Фиг. 2