



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **99516** (13) **C2**
(51) МПК (2012.01)
H01G 9/00
C01B 31/02 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

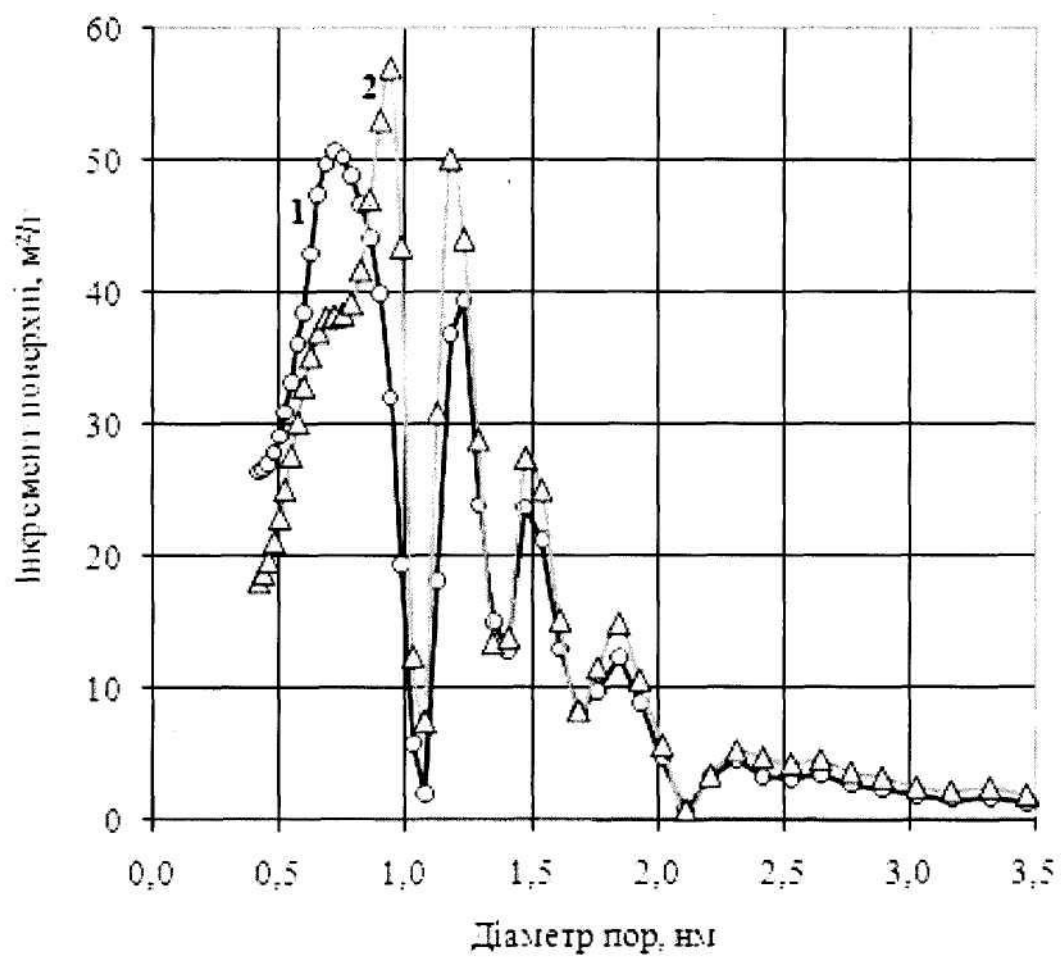
(21) Номер заявки:	а 2010 12355	(72) Винахідник(и): Малетін Юрій Андрійович (UA), Стрижакова Наталія Григорівна (UA), Гоженко Олег Віталійович (UA), Малетін Андрій Юрійович (UA), Тичина Сергій Олександрович (UA)
(22) Дата подання заявки:	19.10.2010	(73) Власник(и): ЮНАСКО ЛІМІТЕД, 324-326 Regent Street Suite 404, London W1B 3HH, United Kingdom (GB)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	27.08.2012	(74) Представник: Лісна Тетяна Леонідівна, реєстр. №286
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.04.2012, Бюл.№ 8	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US 20060140846 A1; 29.06.2006 RU 2163041 C2; 10.02.2001 RU 2291103 C2; 10.01.2007 US 5965483 A; 12.10.1999 US 3817874 A; 18.06.1974 EP 0583174 A1; 16.02.1994 WO 2010035823 A1; 01.04.2010 US 2006133981 A1; 22.06.2006 US 2006057052 A1; 16.03.2006 CN 1702042 A; 30.11.2005
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	27.08.2012, Бюл.№ 16	

(54) СПОСІБ МОДИФІКАЦІЇ ПОРУВАТОЇ СТРУКТУРИ НАНОПОРУВАТОГО ВУГЛЕЦЕВОГО МАТЕРІАЛУ

(57) Реферат:

Винахід належить до способів модифікації розмірів пор нанопоруватого вуглецевого матеріалу, зокрема до способу розвинення поруватої структури нанопоруватого вуглецевого матеріалу для досягнення найкращої відповідності розмірів пор та іонів у спеціальних електролітах для подальшого використання матеріалу, одержаного цим способом, в електрохімічних конденсаторах подвійного шару. Згідно з винаходом, спочатку пори вуглецевого матеріалу насичують хімічною сполукою або сумішшю декількох сполук, що здатні розкладатися при високій температурі з утворенням газоподібних агентів або їх суміші. Потім нагрівають насичений нанопоруватий вуглецевий матеріал і витримують при температурі 700-1000 °C, при якій утворені газоподібні агенти або їх суміш розтравлюють внутрішню поверхню пор і збільшують їх розмір без значного травлення основної маси вуглецевого матеріалу. Створено ефективний спосіб модифікації поруватої структури нанопоруватого вуглецевого матеріалу за рахунок розтравлювання найменших пор вуглецевого матеріалу без надмірного обгару вуглецю з поверхні великих пор чи зерен в цілому.

UA 99516 C2



Винахід належить до способів модифікації розмірів пор нанопоруватого вуглецевого матеріалу, зокрема до способу розвинення поруватої структури нанопоруватого вуглецевого матеріалу для досягнення найкращої відповідності розмірів пор та іонів у спеціальних електролітах для подальшого використання матеріалу, одержаного цим способом, в електрохімічних конденсаторах подвійного шару.

Електрохімічний конденсатор подвійного шару (ЕКПШ), також відомий як ультраконденсатор чи суперконденсатор, - це ефективний пристрій для накопичення енергії. Типовий ЕКПШ містить щонайменше один електрод, виготовлений з нанопоруватого вуглецевого матеріалу. Другий електрод може бути виготовлений як з того ж нанопоруватого вугілля (в такому випадку конденсатор називається симетричним), так і з інших матеріалів, що використовуються в акумуляторах (в такому випадку конденсатор називається несиметричним чи гібридним). В обох випадках питома енергія, що накопичується у пристрої, пропорційна площі поверхні вуглецевого електрода, яка доступна для електроліту. Найменші пори, діаметр яких не перевищує 1 нм, так звані ультрамікропори, є недоступними для більшості органічних електролітів і тому не можуть збільшувати ємність і накопичену енергію. Крім того, внутрішній опір ЕКПШ і величина сталої часу, які визначають питому потужність (потужність зворотно пропорційна сталій часу) і ефективність, залежить від розмірів пор і співвідношення між мікро- і макropоруватістю. Отже, розподіл пор за розмірами є ключовим параметром, що визначає роботу конденсаторів подвійного шару.

Відомо спосіб одержання вугільного матеріалу для подальшого використання як електродів ЕКПШ, згідно з яким, вихідний вугільний матеріал обробляють розплавом лугу при температурі 500-900 °С, після чого здійснюють ущільнення для одержання електродів з питомою масою 0,7-0,8 г/см³ для підвищення енергії ЕКПШ на одиницю об'єму [US № 6585915, H01B 1/04, H01M 004/58, H01G 009/00, C01B 31/00, B01J 20/20, 1.07.2003].

Недоліком цього способу є те, що при такій активації на поверхні одержаного вуглецевого матеріалу утворюються електроактивні функціональні групи, які при роботі ЕКПШ можуть викликати погіршення його параметрів, зокрема утворення газоподібних продуктів. Крім того, одержаний матеріал потребує подальшого ретельного відмивання від надлишку лугу.

Відомо спосіб одержання вуглецевого матеріалу із загальною питомою площею поверхні 500-2500 м²/г, в якому пори діаметром більше 1,7 нм займають від 20 до 80 % загальної площі поверхні. Спосіб включає обробку вихідного вуглецевмісного матеріалу, похідного полімерного матеріалу вуглекислим газом CO₂ при температурі 1000 °С. Зразки ЕКПШ з електродами на основі одержаного вуглецевого матеріалу демонстрували нижчий внутрішній опір у порівнянні з комерційно доступними вуглецевими матеріалами [Заявка EP 1514859, C04B 38/00, C01B 31/00, H01G 9/00, H01M 4/58, H01M 4/96, H01M 4/66, 16.03.2005].

Відомо також спосіб одержання активованого вуглецевого матеріалу для використання в ЕКПШ, що мають високу питому потужність на одиницю об'єму. Активований вуглецевий матеріал, одержаний карбонізацією шкаралупи кокосового горіха з наступною активацією водяною парою, має питому площу поверхні до 2500 м²/г і середній діаметр пор 1,95-2,2 нм [US №7625839, C01B 31/10, 1.12.2009].

В обох аналогах більша частина пор залишається занадто малими для входу електроліту. До того, ж ці способи призводять до сильного розтравлювання вугілля (включаючи поверхню зерен) і значного обгару кінцевого продукту, знижуючи його вихід (іноді до 20 %) і питому вагу.

Найближчим до способу, що заявляється, є спосіб селективного збільшення розміру малих пор у пористому вуглецевому матеріалі для того, щоб вони стали доступними для молекул певного розміру, за рахунок взаємодії з окиснювальним реагентом, яким є вода. Цей спосіб включає просочування вихідного вуглецевого матеріалу водою і подальше нагрівання до температури 900 °С в атмосфері інертного газу [US № 2006/0140846, C01B 31/02, 29.06.2006].

Зазначений спосіб обробки вуглецевого матеріалу дозволяє у порівнянні з попередніми аналогами значно зменшити втрати вуглецю при розтравлюванні і збільшити вихід кінцевого продукту. Величина сталої часу для зразків ЕКПШ з використанням одержаного таким чином вуглецевого матеріалу становила 0,36 с. Проте агент, що розтравлює, (вода) має температуру кипіння 100 °С, і більша його частина встигає випаритися з пори задовго до досягнення температури травлення (вище 800 °С), що призводить до зниження ефективності способу.

В основу винаходу поставлено задачу створення ефективного способу модифікації поруватої структури нанопоруватого вуглецевого матеріалу за рахунок розтравлювання найменших пор вуглецевого матеріалу без надмірного обгару вуглецю з поверхні великих пор чи зерен в цілому.

Поставлену задачу вирішують тим, що в способі модифікації поруватої структури нанопоруватого вуглецевого матеріалу за рахунок розтравлювання пор вуглецевого матеріалу,

згідно з винаходом, спочатку пори вуглецевого матеріалу насичують хімічною сполукою чи сумішшю декількох сполук, що здатні розкладатися при високій температурі з утворенням газоподібних агентів або їх суміші, потім нагрівають насичений нанопоруватий вуглецевий матеріал і витримують при температурі 700-1000 °С, при якій утворені газоподібні агенти або їх суміш розтравлюють внутрішню поверхню пор і збільшують їх розмір без значного травлення основної маси вуглецевого матеріалу.

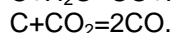
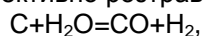
Хімічну сполуку, яка утворює агенти, здатні розтравлювати вуглець, вибирають з групи карбонових кислот - мурашиної, оцтової, щавлевої, лимонної, винної.

Агентами, які здатні розтравлювати вуглець, є H_2O , CO_2 чи їх суміш.

Операції насичення та нагрівання можуть повторювати до одержання пор, розміри яких відповідають розмірам іонів або молекул в електроліті, що використовується в електрохімічному конденсаторі подвійного шару.

Насичуючі сполуки вибирають з тих, що повністю розкладаються при нагріванні, таким чином, не потрібна додаткова очистка чи промивка вуглецевого матеріалу після нагрівання.

Карбонові кислоти, зокрема, з низькою молекулярною вагою, такі як мурашина чи щавлева кислоти, є кращими для використання через те, що вони легко розкладаються при підвищенні температури з утворенням газоподібних продуктів (CO_2 та H_2O), які, в свою чергу, можуть ефективно розтравлювати вуглець у відповідності з наступними рівняннями реакцій:



Якщо процес розкладу проходить всередині найменших пор поруватого вуглецевого матеріалу, процес розтравлювання спричиняє селективне збільшення розмірів пор без значного розтравлювання великих пор чи поверхні вуглецевих зерен.

Спосіб має суттєві переваги у порівнянні з прототипом: забезпечує низький ступінь обгару вихідного вуглецевого матеріалу, а також низьке значення сталої часу RC ЕКПШ з електродами на основі вуглецевого матеріалу, одержаного за даним способом, що забезпечує його високу питому потужність.

Спосіб здійснюють наступним чином.

Спочатку нанопоруватий вуглецевий матеріал насичують хімічною сполукою (з групи карбонових кислот - мурашиної, оцтової, щавлевої, лимонної, винної) чи сумішшю декількох сполук, що розкладаються при високій температурі, утворюючи агенти, які здатні розтравлювати вуглець, наприклад H_2O , CO_2 чи їх суміш. Потім насичений нанопоруватий вуглецевий матеріал нагрівають до високої температури (близько 700-1000 °С, переважно 800-950 °С), при цьому утворюються газоподібні H_2O , CO_2 чи їх суміш всередині пор, розтравлюючи внутрішню поверхню пор і збільшуючи їх розмір. Ці дві операції можуть бути повторені стільки разів, скільки необхідно для одержання пор, розміри яких відповідають розмірам іонів чи молекул в електроліті, що використовується в ЕКПШ.

Нанопоруватий вуглецевий матеріал для обробки може бути вибраний з різних порошків активованого вугілля чи вуглецевої тканини, отриманої з натурального вуглеводневого чи целюлозного матеріалу чи синтетичної смоли.

Органічний електроліт, найбільш придатний для використання з нанопоруватими вуглецевими матеріалами, додатково розтравленими як описано вище, може бути вибраний з ряду електролітів на основі тетрафтороборатів або гексафторофосфатів тетракис(діалкіламіно)фосфонію або тетраалкіламонію, чи їх сумішей, розчинених в полярному апротонному розчиннику чи суміші розчинників, таких як нітрили (ацетонітрил, пропіонітрил, 3-метоксипропіонітрил), лактони (γ -бутиролактон, γ -валеролактон), карбонати (пропіленкарбонат, етиленкарбонат, етилметилкарбонат), метилетилкетон, диметоксіетан і тетрагідрофуран. Розмір іонів названих електролітів відповідає розмірам пор отриманих нанопоруватих матеріалів.

Винахід пояснюється діаграмою розподілу пор за розмірами, отриманою за допомогою розрахунків методом DFT ізотерми сорбції/десорбції азоту, одержаної за допомогою приладу Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System (Quantachrome Corporation, U.S.A.), де 1 - вихідний вуглецевий матеріал до обробки; 2 - той самий вуглецевий матеріал після обробки, як описано в прикладі 1 нижче. З діаграми видно, як розподіл пор за розмірами може бути змінений завдяки збільшенню розмірів найменших пор.

Приклади реалізації винаходу.

Приклад 1

50 г нанопоруватого вуглецевого порошку FILTRASORB-400 (Calgon Carbon Corp. of Pittsburgh, PA, U.S.A.), отриманого з природного бітумінозного вугілля, було подрібнено і насичено 7 % водним розчином щавлевої кислоти. Насичений вугільний порошок було

поміщено в піч, де його нагрівали протягом 2 годин в інертній атмосфері до 850 °С до припинення виділення газу. Потім піч була охолоджена, і отриманий таким чином вуглецевий матеріал було проаналізовано на розподіл пор за розмірами за допомогою ізотермі сорбції/десорбції азоту з використанням приладу Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System (Quantachrome Corporation, U.S.A.). Вихід вуглецевого матеріалу становив 94 %.

Приклад 2

50 г активованого вугілля із штучного целюлозного волокна BUSOFIT-T (Хімволокно Светлогорськ, Білорусь) було насичено 15 % розчином щавлевої кислоти в гарячій воді, висушено і поміщено в піч, де волокно нагрівали протягом 2 годин в інертній атмосфері до 900 °С до припинення виділення газу. Потім піч була охолоджена, і отриманий таким чином вуглецевий матеріал було проаналізовано на розподіл пор за розмірами, як в прикладі 1. Вихід вуглецевого матеріалу становив 92 %.

Приклад 3

50 г нанопоруватого вуглецевого порошку ZL-302 (Huzhou Sensheng Active Carbon Co., Zhejiang, China), було поміщено в ексикатор над мурашиною кислотою, і він знаходився там протягом 12 годин. Насичений вугільний порошок, отриманий таким способом, було поміщено в піч, де його нагрівали протягом 2 годин в інертній атмосфері до 950 °С до припинення виділення газу. Потім піч була охолоджена, і отриманий таким чином вуглецевий матеріал було проаналізовано на розподіл пор за розмірами, як в прикладі 1. Вихід вуглецевого матеріалу складав 95 %.

Приклад 4.

50 г нанопоруватого вуглецевого порошку AquaCarb 607 °С, одержаного з AquaCarb 607 °С, одержаний з кокосової шкаралупи (Chemviron Carbon, Feluy, Belgium), було поміщено в ексикатор над мурашиною кислотою, і він знаходився там протягом 4 годин. Насичений вугільний порошок, отриманий таким способом, було поміщено в піч, де його нагрівали протягом 3 годин в інертній атмосфері до 850 °С до припинення виділення газу. Потім піч була охолоджена, і отриманий таким чином вуглецевий матеріал було проаналізовано на розподіл пор за розмірами, як в прикладі 1. Вихід вуглецевого матеріалу становив 93 %.

Вуглецеві порошки, отримані, як описано в прикладах 1-4, були змішані з водною суспензією PTFE, щоб отримати суміш складу 93 % вуглецевого матеріалу і 7 % PTFE (мас. %). Суміш надалі використали для вальцювання вуглецевих електродів товщиною 0,1 мм. Ці електроди з активованого вуглецю були ламіновані на алюмінієву фольгу товщиною 20 мікрон для формування поляризаційного електроду.

Було виготовлено декілька зразків ЕКПШ з електродами, отриманими способом, що заявляється. Кожен електрод мав розміри 50 × 30 мм. Прототип ЕКПШ складався з одного позитивного та одного негативного електродів, які були розділені тонким поруватим сепаратором, насичені органічним електролітом, що містив тетрафтороборат триетилметиламонію (концентрація 1 моль/л) і тетрафтороборат тетракис(диметиламіно)фосфонію (концентрація 0,3 моль/л) в ацетонітрилі, і герметично запаковані в корпус з алюмінієвої фольги, ламінованої поліпропіленом. Зразки ЕКПШ, отримані таким способом, мали ємність 4 Ф і внутрішній опір при постійному струмі 65 мОм, що дало постійну часу нижче 0,27с.

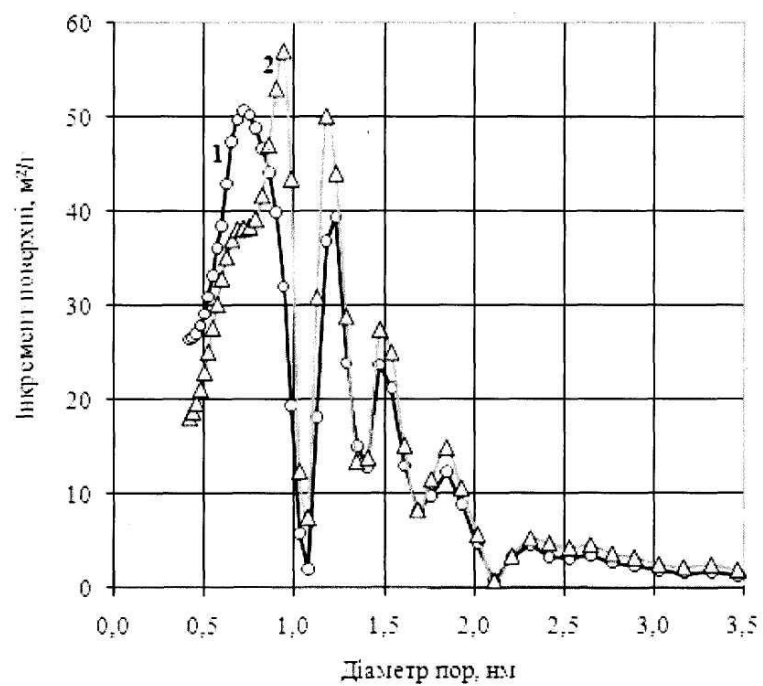
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб модифікації поруватої структури нанопоруватого вуглецевого матеріалу за рахунок розтравлювання пор вуглецевого матеріалу, який **відрізняється** тим, що спочатку пори вуглецевого матеріалу насичують хімічною сполукою або сумішшю декількох сполук, що здатні розкладатися при високій температурі з утворенням газоподібних агентів або їх суміші, потім нагрівають насичений нанопоруватий вуглецевий матеріал і витримують при температурі 700-1000 °С, при якій утворені газоподібні агенти або їх суміш розтравлюють внутрішню поверхню пор і збільшують їх розмір без значного травлення основної маси вуглецевого матеріалу.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що насичуючу хімічну сполуку вибирають з групи карбонових кислот - мурашиної, оцтової, щавлевої, лимонної, винної.

3. Спосіб за п. 1 або п. 2, який **відрізняється** тим, що агентами, які здатні розтравлювати вуглець, є H₂O, CO₂ або їх суміш.

4. Спосіб за будь-яким з пп.1-3, який **відрізняється** тим, що операції насичення та нагрівання повторюють до одержання пор, розміри яких відповідають розмірам іонів або молекул в електроліті, що використовується в електрохімічному конденсаторі подвійного шару.



Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601