



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

H01B 1/127 (2020.08); C08L 41/00 (2020.08); C08L 25/18 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2020104641, 31.01.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
31.01.2020Дата регистрации:  
14.04.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 31.01.2020

(43) Дата публикации заявки: 02.08.2021 Бюл. № 22

(45) Опубликовано: 14.04.2022 Бюл. № 11

Адрес для переписки:

199034, Санкт-Петербург, Университетская  
наб., 7/9, Университет, Главное Управление  
защиты и использования интеллектуальной  
собственности, Матвееву А.А., Матвеевой Т.И.

(72) Автор(ы):

Лукьянов Даниил Александрович (RU),  
Власов Петр Сергеевич (RU),  
Апраксин Ростислав Валерьевич (RU),  
Толстопятова Елена Геннадьевна (RU),  
Левин Олег Владиславович (RU),  
Кондратьев Вениамин Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Санкт-Петербургский  
государственный университет" (СПбГУ)  
(RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: EP 1834339 B1, 02.05.2012. RU  
2584678 C1, 20.05.2016. RU 2299893 C2,  
27.05.2007. US 5773150 A, 30.06.1998.

(54) Полимерные полихинон-политиофеновые композиции для электрохимических источников тока

(57) Реферат:

Изобретение относится к электронной промышленности и может быть использовано для производства аккумуляторов и электрохромных устройств. Полимерная композиция для электрохимических источников тока получена электрохимической

полимеризацией 3,4-этилендиокситиофена из водного раствора натриевой соли поли(3,4-дигидрокситиролсульфоновой) кислоты. Обеспечивается полимерная композиция, обладающая повышенной удельной энергоемкостью. 1 ил., 2 пр.

RU 2 770 151 C 2

RU 2 770 151 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*H01B 1/12* (2006.01)  
*C08L 41/00* (2006.01)  
*C08L 25/18* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*H01B 1/127 (2020.08); C08L 41/00 (2020.08); C08L 25/18 (2020.08)*(21)(22) Application: **2020104641, 31.01.2020**(24) Effective date for property rights:  
**31.01.2020**Registration date:  
**14.04.2022**

Priority:

(22) Date of filing: **31.01.2020**(43) Application published: **02.08.2021 Bull. № 22**(45) Date of publication: **14.04.2022 Bull. № 11**

Mail address:

**199034, Sankt-Peterburg, Universitetskaya nab., 7/  
9, Universitet, Glavnoe Upravlenie zashchity i  
ispolzovaniya intellektualnoj sobstvennosti,  
Matveevu A.A., Matveevoj T.I.**

(72) Inventor(s):

**Lukyanov Daniil Aleksandrovich (RU),  
Vlasov Petr Sergeevich (RU),  
Apraksin Rostislav Valerevich (RU),  
Tolstopyatova Elena Gennadevna (RU),  
Levin Oleg Vladislavovich (RU),  
Kondratev Veniamin Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij  
gosudarstvennyj universitet" (SPbGU) (RU)**

(54) **POLYMER POLYQUINONE-POLYTHIOPHENE COMPOSITIONS FOR ELECTROCHEMICAL CURRENT SOURCES**

(57) Abstract:

FIELD: electronic industry.

SUBSTANCE: invention can be used for production of accumulators and electrochromic devices. Polymer composition for electrochemical current sources is obtained by electrochemical polymerisation of 3,4-

ethylenedioxythiophene from aqueous solution of sodium salt of poly(3,4-dihydroxystyrene) acid.

EFFECT: polymer composition having high specific energy content is provided.

1 cl, 1 dwg, 2 ex

Изобретение относится к электротехнической промышленности и может быть использовано для производства аккумуляторов и электрохромных устройств.

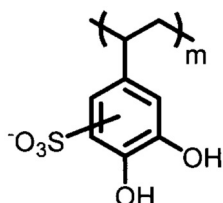
Известно большое число полимерных композиций на основе поликатионов политиофенов и полианионов поликислот, относящихся к классу проводящих полимеров. Такие композиции широко используются в электрохромных устройствах и электрохимических источниках тока. Однако крайне низкая удельная энергоемкость таких композиций не позволяет использовать их в чистом виде в качестве активных электродных материалов в аккумуляторах [1], что вынуждает вводить в состав материала компоненты, повышающие удельную энергоемкость материала. Чаще всего это неорганические соединения, такие как феррофосфаты лития [2].

Наиболее близким к заявленному изобретению является полимерная композиция PEDOT:PSS [3] состоящая из поликатиона поли(этилендиокситиофена) и полианиона поли(стиролсульфо кислоты). Данная композиция относится к классу проводящих полимеров, обладающих высокой проводимостью, что позволяет использовать ее в электрохимических источниках тока. Основным недостатком этой композиции является низкая удельная энергоемкость.

Технической задачей данного изобретения является создание полимерной композиции на основе политиофена, обладающей повышенной удельной энергоемкостью.

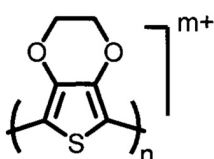
Техническим результатом изобретения является создание новой полимерной композиции на основе производных политиофена и производных поли(3,4-дигидрокситиолсульфоновой) кислоты, обладающей повышенной удельной энергоемкостью.

Указанный технический результат достигается за счет использования в качестве анионного компонента полимерной композиции полимера общей формулы:



содержащего орто-хиноновые фрагменты, способные к обратимому окислению и восстановлению.

В качестве катионного компонента может быть использован полимер из класса политиофенов общей формулы:



Такие полимеры обладают высокой электронной проводимостью p-типа, что позволяет использовать их в составе композиций, используемых в качестве материалов для аккумуляторов и электрохромных устройств. В предлагаемых композициях политиофеновый полимер увеличивает электронную проводимость композиции и улучшает транспорт заряда.

Сущность заявляемого изобретения иллюстрируются Фиг., на которой представлены результаты проведенных исследований, подтверждающих достижение указанного выше технического результата.

На Фиг. представлены нормированные на массу пленки циклические вольтамперограммы полимерных композиций PEDOT:PSS и новой полимерной

композиции, записанные при скорости развертки потенциала 50 мВ/с в диапазоне от -0.20 до 0.75 В в 1М растворе  $\text{HClO}_4$  в деионизированной воде.

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 новой полимерной композиции по сравнению с известными аналогами, а именно: новизна состава композиции и ее повышенная электрохимическая активность (удельная емкость в расчете на грамм) по сравнению с известными аналогами.

#### Пример 1

Поли(3,4-дигидроксистирил) (1.36 г,  $\bar{M}_w = 130000$ ,  $\bar{D} = 1.64$ ) растворили путем нагревания в 1,4-диоксане (50 мл) при 80°C в течение 1 часа. После окончания растворения смесь охладил в ледяной бане, после чего при перемешивании на магнитной мешалке в инертной атмосфере по каплям добавили хлорсульфоновую кислоту (3.50 мл, 5.8 г, 50 ммоль). После добавления кислоты реакционную смесь нагрели до комнатной температуры и перемешивали 72 часа.

Реакционную смесь осторожно вылили в водно-ледяную смесь (150 мл), после чего перемешивали при 80°C в течение 4 часов. В раствор добавили уксусную кислоту (0.2 мл), после чего раствор нейтрализовали сухим  $\text{NaHCO}_3$  до достижения pH 9 по индикаторной бумаге. Раствор отфильтровали, фильтрат концентрировали в вакууме до объема около 20 мл и трижды диализовали против 5 л деионизированной воды с использованием Spectra/Por 6 (MWCO 8kD) мембраны. Диализованный раствор концентрировали, лиофилизовали и сушили в вакууме при 60°C в течение 24 часов. В результате получили продукт в виде светло-кремового лиофилизата (1.84 г, 77%).

Сигналы в спектре ядерного магнитного резонанса на ядрах  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{D}_2\text{O}+2\% \text{MeCN}$ )  $\delta$  5.30-7.50 (уш. м, 3H), 1.40 (уш. с., 3H).

Сигналы в Фурье-ИК спектре (KBr): 3435 (уш.), 2926, 1640 (уш.), 889.

Для оценки термической стабильности проводили синхронный термический анализ при в токе аргона при скорости нагрева 10 К/мин. До 109°C происходило испарение связанной воды с потерей массы в 3.3%, после этого наблюдали медленную и плавную потерю массы полимера, предположительно за счет межцепной дегидратации, достигшую 5% при 197°C. Экзотермических пиков и фазовых переходов в интервале от 50 до 250°C не наблюдали.

#### Пример 2

Синтез пленок полимерной композиции осуществлялся путем электрохимической полимеризации на стеклоуглеродном электроде площадью 0.07 см<sup>2</sup> из раствора 5 мМ 3,4-этилендиокситиофена и 10 мМ полученного в примере 1 продукта - натриевой соли поли(3,4-дигидроксистирилсульфоновой) кислоты, PDHS-SO<sub>3</sub>Na в деионизированной воде. Электрохимическая полимеризация проводилась методом циклирования потенциала (30 циклов) при скорости развертки потенциала 50 мВ/с.

Пленки полученной полимерной композиции были исследованы методом циклической вольтамперометрии в растворах 1 М  $\text{HClO}_4$  в деионизированной воде в трехэлектродной ячейке с платиновым вспомогательным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения. Полученные результаты в сравнении с известной полимерной композицией представлены на Фиг. Найденные средние величины удельной емкости для новой полимерной композиции были равны 54±3 мАч/г, в то время как средняя величина удельной емкости известной полимерной композиции PEDOT:PSS в аналогичных

условиях составляла  $22 \pm 3$  мАч/г.

Представленные в примерах и на фигуре результаты демонстрируют достижение указанного технического результата, а именно более чем двухкратное повышение емкости по сравнению с известными композициями.

5 Список использованной литературы

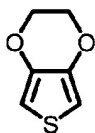
[1] Lukyanov, D.A., Apraksin, R.V., Yankin, A.N., Vlasov, P.S., Levin, O.V., Tolstopjatova, E.G., Kondratiev, V.V., Synthetic Metals, 2019, 256, 116151.

[2] Патент РФ №2584678 С1, дата приоритета 30.12.2014, МПК H01M 4/52, H01M 4/60, H01M 10/0525 «Композитный катодный материал для литий-ионных батарей»,  
10 правообладатель «Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет" (СПбГУ)».

[3] Патент Европейского бюро №1834339 В1, дата приоритета 29.12.2004, МПК H01B 1/127, C08L 65/00, C09D 11/30, H01B 1/122, C08L 71/02, Y10T 29/49115, Y10T 428/24802  
15 «Conductive polymer compositions in opto-electrical devices», правообладатель «Cambridge Display Technology Ltd CDT Oxford Ltd» (прототип полимерной композиции).

#### (57) Формула изобретения

20 Полимерная композиция для электрохимических источников тока, полученная электрохимической полимеризацией 3,4-этилендиокситиофена



25 из водного раствора натриевой соли поли(3,4-дигидроксистиролсульфоновой) кислоты.

30

35

40

45

