



Sverige

(10) **SE 1100333 A1**

Sverige

(12) Allmänt tillgänglig patentansökan

(21) Ansökningsnummer: 1100333-2

(22) Ingivningsdag: 2011-05-02

(24) Löpdag: 2011-05-02

(41) Offentlighetsdatum: 2012-11-05

(43) Publiceringsdatum: 2013-02-26

(51) Int. Cl: **H01B 1/12** (2006.01)
C08G 73/02 (2006.01)
C08G 73/06 (2006.01)
H01M 4/137 (2010.01)

(71) Sökande: Epipolysteme AB, Wernersgatan 13, 582 46 Linköping, SE

(72) Uppfinnare: Olle Inganäs, Linköping, SE
Grzegorz Milczarek, Poznan, PL

(74) Ombud: ---

(30) Prioritetsuppgifter: ---

(54) Benämning: Kompositer av biopolymerer

Sammandrag

Kompositer av biopolymerer

Uppfinningen består i syntes och användning av kompositer av elektroaktiva polymerer med lignin och derivat av lignin vilka är redoxaktiva. Kompositerna framställs genom elektrokemisk eller kemisk polymerisation av konjugerade monomerer i närvaro av lignin eller ligninderivat, och användes för lagring av laddning och energi i elektrokemiska system.

Patentansökan Inganäs-Milczarek

Kompositer av biopolymerer

Bakgrund

I och med utvecklingen av elkällor baserade på de snabbt varierande primärenergiflödet från sol och vind ökar behovet att utjämna elenergi över tid. Om vind eller solbaserade elkällor inte kan mata in all produktion i ett elnät behövs någon form av elektrisk energilagring. Lagring av laddning i fasta organiska material ger sällan tillräckligt goda prestanda i form av gravimetrisk eller volymetrisk laddningstäthet för att lämpa sig för batterier eller superkondensatorer. Skall förnybar elproduktion bli fullt användbar kommer det att behövas mycket mer material än vad som idag finns tillgängligt för högpresterande oorganiska elektroder. Det vore önskvärt med billiga material baserade på förnybara resurser för detta ändamål. Eftersom förnybara material är kolbaserade är det en intressant möjlighet att kombinera kolbaserade konjugerade polymerer och förnybara material för förbättrade elektriska prestanda till låga kostnader.

Konjugerade polymerer är elektroaktiva, både elektroner och joner kan transporteras, och dessa material kan användas för att lagra laddning. Utveckling av dessa material under 1980-talet gav dock inte så goda prestanda att de kommit till teknisk användning. (1)

För att förbättra energi och laddningstäthet i elektroder baserade på konjugerade polymerer (KP) har flera strategier använts. Design av elektroder för att omvandla extraktion av anjon till injektion av katjon minskar behovet av elektrolyt i sekundära batterier. Genom att innesluta redoxfunktioner från fler material i KP vid kemisk eller elektrokemisk syntes kan laddningstätheten höjas; genom att syntetisera KPs med kovalent bunden redoxfunktion; genom att inkludera redox aktiva joner. KP med kinongrupper har visats ge ökad laddningstäthet (2) (3) (4) (5). Inneslutning av anjoniska redoxmolekyler i dopade KP har demonstrerats, och både redoxmolekyl och KP bidrar till laddningslagring i dessa material (6) (7) (8) (9). Kemisk syntes av polypyrrol med tanninsyra (10) eller lignosulfonat (11) (12) som motjon har presenterats, och elektrisk ledningsförmåga har uppmätts i sådana material. Syntes av polypyrrol i närvaro av biologiska polymerer utan redoxfunktion är väl kända (13, 14) (15-17) (18, 19) och dessa material har använts för laddningslagring.

Uppfinningen

Vi har kombinerat KP med derivat av lignin. Lignin är en vanligt förekommande substans, som utgör 20-30 % av vedmassan i växter. Lignin finns i många former och kemiska strukturer. Ligninderivat erhålls vid kemisk behandling av trä till pappersmassa. I svartlut/brunlut förekommer vattenlösliga ligninderivat (L). Sådana har vi inneslutit i KPs vid kemisk eller elektrokemisk polymerisation. I dessa material bidrar både KP och L med redoxfunktioner. Materialen leder elektroner och joner, och är elektroaktiva. Material med tjocklekar över 100 µm kan prepareras, och visar redoxaktivitet från både kinongrupper i L och från KP. Den föreslagna elektrodmekanismen (Fig.1) inkluderar utbyte av både protoner och anjoner. Genom att variera karaktären på KP och L kan materialens stökiometri och nanostruktur varieras, liksom den elektrokemiska tillgängligheten för kinongruppen i L.

Den elektrokemiska tillgängligheten hos kinongruppen i kompositmaterialet kan modifieras med hjälp av materialets stökiometri och nanostruktur. Ett cykliskt voltammogram (fig.2) visar hur tillgängligheten ökar med ökande antal cykler. Koncentrationen av kinonen kommer också att vara beroende av den biologiska ursprunget till ligninet och dess processing; detta påverkar laddningskapaciteten.

Materialen kan bildas genom elektrokemisk eller kemisk oxidation av den konjugerade monomer som bildar en konjugerad polymer, i närvaro av ett ligninderivat. Oxidationen kan ske vid fix potential eller strömtäthet, eller genom att förändra dessa parametrar i pulser eller i svep.

Oxidation kan också ske på kemisk väg, exempelvis genom tillsats av den klassiska oxidanten Fe^{3+} , eller med hjälp av katalytiska mängder av Fe^{3+} i kombination med en primär oxidant i överskott. Detta sker i närvaro av ligninderivat.

De syntetiserade materialen kan användas som elektroder för laddnings och energilagring i superkondensatorer, sekundära batterier och andra elektrokemiska anordningar. I dessa tillämpningar befinner sig elektroderna i kontakt med en elektrolyt, i form av vätska eller fast substans, med förmåga att leda joner. Beroende på den elektrokemiska reaktion som skall utnyttjas kan detta vara vattenbaserade elektrolyter, organiska elektrolyter, joniska vätskor, fasta polymera jonledare, joniska glaser.

Exempel

1. Lignosulfonat från mjuka nordiska träslag (tall) (MW 48,000) upplöses i 0.04 M LiBF_4 i en koncentration av 2 g/L och 0.5 ml pyrrol tillsättes. Polymerisation av pyrrol på en platinaelektrod gav en svart elektroaktiv produkt.
2. Lignosulfonat från mjuka nordiska träslag (tall) (MW 48,000) upplöses i 0.1 M HClO_4 i en koncentration av 5 g/L och 0.5 ml pyrrol tillsättes. Elektrokemisk syntes sker via galvanostatisk polarisering vid 25 mA/dm^2 , och en film deponeras på elektroden. Efter avsköljning i destillerat vatten överföres elektroden till 0.1 M HClO_4 . Genom cyklisk voltammetri mellan 0 och 0.8 V vs Ag/AgCl utvecklas redoxsignaturerna från kinongrupper. Den specifika kapaciteten i materialet var 65 mAh/g .

Kvoten mellan injicerad laddning vid polymerisation och deponerat material var $5.2 \cdot 10^{-4} \text{ g/C}$ vid denna syntes. Mikro och nanostruktur i material visas i Figur E 1. Elektrokemisk karakterisering av materialet visas i figur E2-E4.

3. Natriumsalt av lignosulfonat från hårda träslag (MW 5,500) upplöses i 0.1 M HClO_4 i en koncentration av 5 g/L och 0.5 ml pyrrol tillsättes. Elektrokemisk syntes sker via galvanostatisk polarisering vid 25 mA/dm^2 , och en film deponeras på elektroden. Efter avsköljning i destillerat vatten överföres elektroden till 0.1 M HClO_4 . Genom cyklisk voltammetri mellan 0 och 0.8 V vs Ag/AgCl utvecklas redoxsignaturerna från kinongrupper. Den specifika kapaciteten i materialet var 58 mAh/g .
4. Kalciumsalt av lignosulfonat från mjuka nordiska träslag (tall) (MW 48,000) upplöses i 0.1 M HClO_4 i en koncentration av 5 g/L och 0.5 ml pyrrol tillsättes. Elektrokemisk syntes sker via galvanostatisk polarisering vid 25 mA/dm^2 , och en film deponeras på elektroden. Efter avsköljning i destillerat vatten överföres elektroden till 0.1 M HClO_4 . Genom cyklisk voltammetri mellan 0 och 0.8 V vs Ag/AgCl utvecklas redoxsignaturerna från kinongrupper. Den specifika kapaciteten i materialet var 53 mAh/g .
5. Sulfometylerad Kraft lignin (MW 12,000) upplöses i 0.1 M HClO_4 i en koncentration av 5 g/L och 0.5 ml pyrrol tillsättes. Elektrokemisk syntes sker via galvanostatisk polarisering vid 25 mA/dm^2 , och en film deponeras på elektroden. Efter avsköljning i destillerat vatten överföres elektroden till 0.1 M HClO_4 . Genom cyklisk voltammetri mellan 0 och 0.8 V vs Ag/AgCl utvecklas redoxsignaturerna från kinongrupper. Den specifika kapaciteten i materialet var 45 mAh/g .

Referenser

1. Novak P, Muller K, Santhanam KSV, & Haas O (1997) Electrochemically active polymers for rechargeable batteries. *Chemical Reviews* 97(1):207-281.
2. Piro B, *et al.* (1998) A new conducting poly(aminoquinone) film with perspective for energy storage. *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique* 95(6):1522-1525.
3. Haringer D, Novak P, Haas O, Piro B, & Pham MC (1999) Poly(5-amino-1,4-naphthoquinone), a novel lithium-inserting electroactive polymer with high specific charge. *Journal of The Electrochemical Society* 146(7):2393-2396.
4. Naoi K, Suematsu S, & Manago A (2000) Electrochemistry of poly(1,5-diaminoanthraquinone) and its application in electrochemical capacitor materials. *Journal of The Electrochemical Society* 147(2):420-426.
5. Hashmi SA, Suematsu S, & Naoi K (2004) All solid-state redox supercapacitors based on supramolecular 1,5-diaminoanthraquinone oligomeric electrode and polymeric electrolytes. *Journal of Power Sources* 137(1):145-151.
6. Zinger B (1989) ELECTROCHEMISTRY OF QUINOID DOPANTS IN CONDUCTING POLYMERS. *Synthetic Metals* 30(2):209-225.
7. Yoneyama H, Ii Y, & Kuwabata S (1992) CHARGE-DISCHARGE CHARACTERISTICS OF POLYPYRROLE FILMS CONTAINING INCORPORATED ANTHRAQUINONE-1-SULFONATE. *Journal of The Electrochemical Society* 139(1):28-32.
8. Cosnier S, Innocent C, Moutet JC, & Tennah F (1994) ELECTROCHEMICALLY CONTROLLED-RELEASE OF CHEMICALS FROM REDOX-ACTIVE POLYMER-FILMS. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 375(1-2):233-241.
9. Song HK & Palmore GTR (2006) Redox-active polypyrrole: Toward polymer-based batteries. *Advanced Materials* 18(13):1764-+.
10. Jiang L, Xie QJ, Li ZL, Li YL, & Yao SZ (2005) A study on tannic acid-doped polypyrrole films on gold electrodes for selective electrochemical detection of dopamine. *Sensors* 5(4-5):199-208.
11. Sasso C, Fenoll M, Stephan O, & Beneventi D (2008) USE OF WOOD DERIVATIVES AS DOPING/DISPERSING AGENTS IN THE PREPARATION OF POLYPYRROLE AQUEOUS DISPERSIONS. *Bioresources* 3(4):1187-1195.
12. Yang C & Liu P (2009) Water-Dispersed Conductive Polypyrroles Doped with Lignosulfonate and the Weak Temperature Dependence of Electrical Conductivity. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48(21):9498-9503.
13. Bjorklund RB & Liedberg B (1986) ELECTRICALLY CONDUCTING COMPOSITES OF COLLOIDAL POLYPYRROLE AND METHYLCELLULOSE. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* (16):1293-1295.
14. Bjorklund RB & Lundstrom I (1984) SOME PROPERTIES OF POLYPYRROLE-PAPER COMPOSITES. *Journal of Electronic Materials* 13(1):211-230.
15. Novak P & Inganas O (1988) SELF-DISCHARGE RATE OF THE POLYPYRROLE-POLYETHYLENE OXIDE COMPOSITE ELECTRODE. *Journal of The Electrochemical Society* 135(10):2485-2490.

16. Novak P, Inganas O, & Bjorklund R (1987) CYCLING BEHAVIOR OF THE POLYPYRROLE POLYETHYLENE OXIDE COMPOSITE ELECTRODE. *Journal of Power Sources* 21(1):17-24.
17. Novak P, Inganas O, & Bjorklund R (1987) COMPOSITE POLYMER POSITIVE ELECTRODES IN SOLID-STATE LITHIUM SECONDARY BATTERIES. *Journal of The Electrochemical Society* 134(6):1341-1345.
18. Nystrom G, *et al.* (2010) A Nanocellulose Polypyrrole Composite Based on Microfibrillated Cellulose from Wood. *Journal of Physical Chemistry B* 114(12):4178-4182.
19. Nystrom G, Razaq A, Stromme M, Nyholm L, & Mihranyan A (2009) Ultrafast All-Polymer Paper-Based Batteries. *Nano Letters* 9(10):3635-3639.

Figurförteckning

Figur 1 Elektrokemisk mechanism i KP/L elektroder

Figur 2 Cyklisk voltammetri med en KP/L elektrod. (A) Voltammogram mellan 0.1 and 0.4 V. (B) Voltammogram mellan 0.1 and 0.75 V. Svehastighet – 5 till 25 mV s^{-1} (med ökande ström). (C) Toppströmmarnas beroende av svehastighet. Elektrodens tjocklek – 0.5 μm .

Figur 3 Cyklisk voltammetri med en KP/L elektrod. (A) Voltammogram mellan 0.1 and 0.4 V. (B) Voltammogram mellan 0.1 and 0.75 V. Svehastighet – 5 till 25 mV s^{-1} (med ökande ström). (B) Toppströmmarnas beroende av roten av svehastighet. (C) Dekonvoluering av ett differentialpulsvoltammogram med Gaussiska element. Elektrodens tjocklek – 1.9 μm .

Figur 4 Elektronmikroskopibilder av tunna filmer av polypyrrol/lignin

Figur 5 Galvanostatiska urladdningskurvor för (a) tunna (0.5 μm) och (B) tjocka (1.9 μm) filmer av polypyrrole/lignin komposit. Två sektioner kan identifieras, och är förbundna med elektrokemiska reaktioner i polypyrrol respektive kinoner från lignin. Linjära regressionskurvor användes för att bestämma kapacitansen i elektroderna.

Figur 6 Kapacitans per massa för tunna och tjockare elektroder av polypyrrol(lignin), utvärderade från data från urladdningskurvor i Fig.5.

| Figur 7 Upprepade laddnings och urladdningscykler av material syntetiserats enligt Exempel 1.

| Figur 8 Förlust av laddningskapacitet versus tid, i material syntetiserats enligt Exempel 1

Patentkrav

1. Redoxaktiva organiska material, där en konjugerad polymer kombineras med lignin eller derivat av lignin med redox aktiva funktionella grupper på 1 skala, och där biopolymeren fungerar både som dopjon till den konjugerade polymeren och som redoxförening.
2. Material enligt Krav 1, där den konjugerade polymeren är baserad på monomerer från gruppen pyrrol, anilin, tiofen, etylendioxytiofen, furan i substituerad eller osubstituerad form.
3. Material enligt Krav 1, där materialen bildas genom elektropolymerisering för att bilda den konjugerade polymeren från monomerer, och där biopolymer eller derivat av biopolymeren är närvarande i elektrolyten vid elektropolymerisation av monomeren.
4. Material enligt Krav 1, där materialen bildas genom kemisk polymerisering för att bilda den konjugerade polymeren från monomerer, och där biopolymer eller derivat av biopolymer är närvarande i lösningen vid kemisk polymerisation av monomeren.
5. Användning av material enligt Krav 1, där laddningslagring sker genom redoxprocesser i materialet under utbyte av joner med en angränsande elektrolyt.
6. Användning av material enligt Krav 5, där elektrolyten är en fast elektrolyt.
7. Användning av material enligt Krav 5, där elektrolyten är en fast elektrolyt med protonledning.
8. Användning av material enligt Krav 5, där elektrolyten är en fast eller flytande jonvätska, organisk eller vattenbaserad.
9. Användning av material enligt Krav 5, där elektrolyten är en fast elektrolyt med dominerande ledning av endast anjon eller endast katjon.
10. Användning av material enligt Krav 5, där elektrolyten är flytande.

Figure 1: Proposed mechanism of electrochemical operation in polypyrrole/lignine composites

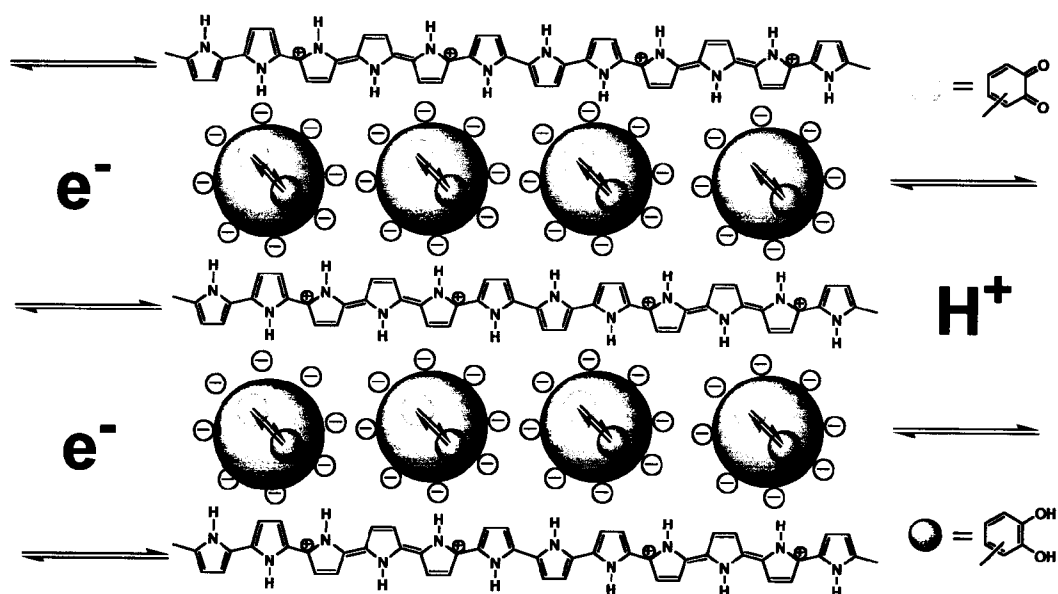


Figure E1. Electron microscopy of thin films of polypyrrole(lignine)



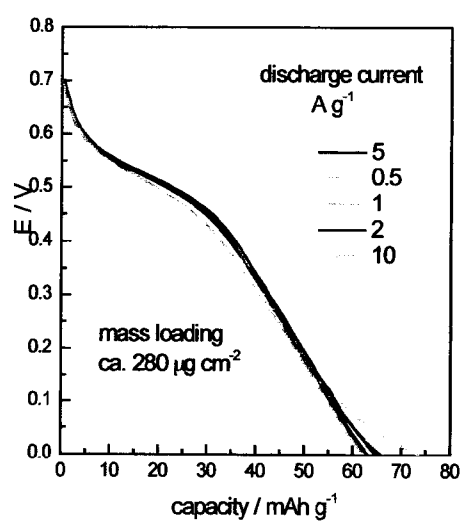
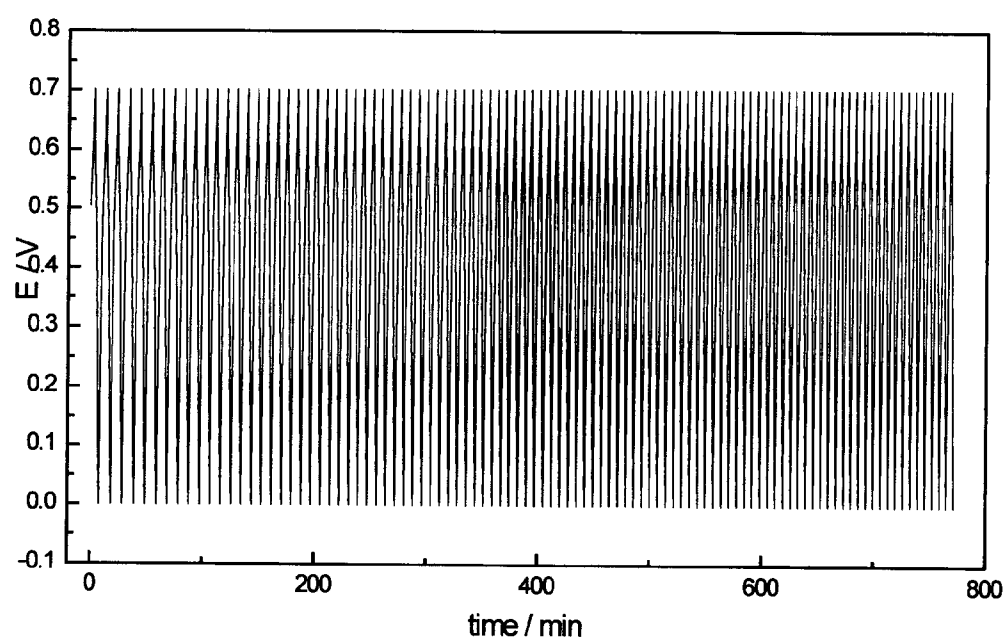


Fig. E2 Electrochemical discharge of materials from Example 1, in 0.1 M HClO_4 aqueous solution.

Fig. E3 Charge and discharge cycle of material from Example 1



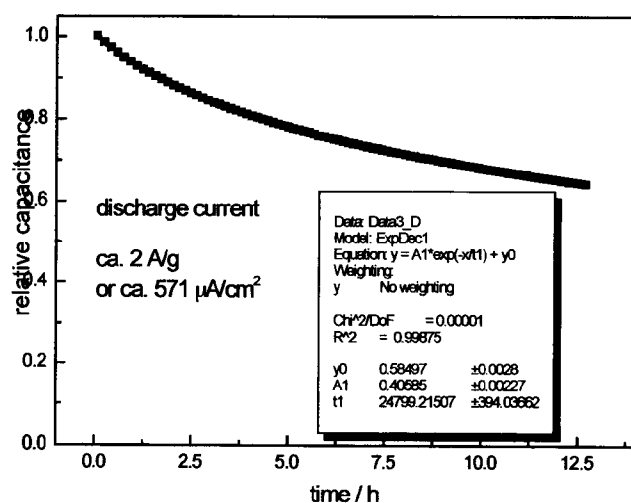


Figure E4. Decay of charge capacity for material from Example 1, versus time over a total of 12 hours.