

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238542**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424585**

(22) Data zgłoszenia: **13.02.2018**

(51) Int.Cl.
H01G 11/54 (2013.01)
H01G 9/022 (2006.01)
H01G 9/035 (2006.01)

(54)

Kondensator elektrochemiczny

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

26.08.2019 BUP 18/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

06.09.2021 WUP 23/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

KRZYSZTOF FIC, Poznań, PL
PAULINA BUJEWSKA, Poznań, PL
BARBARA GÓRSKA, Świebodzin, PL
ELŻBIETA FRĄCKOWIAK, Poznań, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Marcin Walkowiak

PL 238542 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kondensator elektrochemiczny działający w elektrolicie wodnym, zawierający oddzielone separatorem elektrody wykonane z materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni właściwej mający, zastosowanie jako urządzenie do magazynowania energii.

Kondensatory elektrochemiczne (KE), zwane również superkondensatorami lub ultrakondensatorami, to urządzenia elektrochemiczne służące do odwracalnego gromadzenia energii elektrycznej. KE charakteryzują się:

- 1) wysoką pojemnością (rzędu kilku tysięcy faradów),
- 2) dużą gęstością mocy (ładowanie/wyładowanie KE wysokimi wartościami prądu w krótkim czasie),
- 3) bardzo dobrą trwałość cykliczną (od 10 000 aż do 1 000 000 cykli).

Ponadto, urządzenia te mogą pracować efektywnie w szerokim zakresie temperatur (od -40 do +60°C). Kolejną zaletą KE jest ich prosta konstrukcja – bazowo, urządzenia te zbudowane są z elektrod naniesionych na kolektor prądowy, oddzielonych separatorem (elektrycznie obojętną, a przenikalną dla jonów membraną porowatą) oraz nasączonych elektrolitem.

Zasadniczo, kondensatory elektrochemiczne mogą magazynować ładunek elektryczny na dwa sposoby. Pierwszy mechanizm jest procesem fizycznym i opiera się na wykorzystaniu gromadzenia ładunku w podwójnej warstwie elektrycznej (PWE) utworzonej na granicy faz elektroda/elektrolit. Po podłączeniu zewnętrznego źródła prądu jony elektrolitu przyciągane są do powierzchni elektrod: kationy do elektrody ujemnej, aniony do elektrody dodatniej, formując PWE, zaś po odłączeniu źródła prądu są one utrzymywane siłami elektrostatycznymi. Charakterystyka tego procesu zapewnia dużą szybkość ładowania/wyładowania KE mierzoną w ułamkach sekund oraz dużą trwałość cykliczną (brak przemian chemicznych prowadzących do degradacji komponentów). Drugi mechanizm bazuje na szybkich i odwracalnych reakcjach faradajowskich o charakterze pojemnościowym (pseudopojemność) typowych dla nanometrycznych tlenków metali oraz polimerów przewodzących. Podczas ładowania KE, elektrosorpcji jonów elektrolitu towarzyszą reakcje redoks zachodzące na powierzchni elektrod. „Ciągłość” tych reakcji chemicznych wynika z wzajemnego oddziaływania centrów aktywnych będących w niewielkiej odległości i/lub wysokiej przewodności elektrycznej materiałów. W przypadku tlenków metali odnosi się to do łączenia sąsiadujących stanów energetycznych o nieistotnych różnicach między nimi tworzących szerokie pasmo energetyczne. W przypadku polimerów przewodzących reakcje faradajowskie zachodzą poprzez delokalizację elektronów sprzężonych wiązań chemicznych (układy sprzężonych wiązań wielokrotnych), gdzie orbitale elektronowe między sąsiadującymi atomami zachodzą na siebie, powodując ciągły przepływ elektronów w szerokim zakresie potencjału (pasma przewodnictwa). Co istotne, w przypadku każdego z opisanych mechanizmów, działanie KE jest charakteryzowane przez stały przepływ prądu; przy zastosowaniu metody woltamperometrii cyklicznej kształt krzywej woltamperogramu przypomina prostokąt, zaś przy użyciu metody galwanostatycznego ładowania/wyładowania krzywe mają liniowy przebieg tworząc równoramienny trójkąt.

Komercyjne kondensatory elektrochemiczne wykorzystują głównie pierwszy mechanizm ładowania, dlatego nazywane są również kondensatorami podwójnej warstwy elektrycznej. Dominującą klasą tych urządzeń są KE o elektrodach wykonanych z materiałów węglowych o wysokorozwiniętej powierzchni właściwej, najczęściej uzasadnionych ekonomicznie węgli aktywnych, zaś w przeważającej większości wykorzystywany jest elektrolit organiczny, głównie czwartorzędowe sole amoniowe rozpuszczone w acetonitrylu lub węglanie propylenu. Elektrolity te pozwalają uzyskać napięcie KE rzędu 2.5–2.8 V, dzięki czemu, zgodnie z równaniem na energię KE ($E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot U^2$, E – energia KE, C – pojemność, U – napięcie), mogą dostarczyć relatywnie wysoką gęstość energii. Jednakże wadą KE skonstruowanych na bazie elektrolitów organicznych jest ich ograniczone bezpieczeństwo użytkowania (rozpuszczalniki organiczne, zwłaszcza acetonitryl, są lotne, łatwopalne oraz toksyczne) oraz wysoki koszt wytwarzania (wszystkie komponenty, elektrolit oraz elektrody muszą być dokładnie wysuszone, zaś montaż KE przeprowadzany jest w atmosferze pozbawionej wilgoci i tlenu). Alternatywne rozwiązanie stanowią elektrolity wodne (wodne roztwory soli). Po pierwsze, elektrolity takie są z reguły znacznie tańsze, zaś ich produkcja może przebiegać bez użycia ochronnej atmosfery gazu obojętnego. Jednak znacznym ograniczeniem w komercjalizacji KE na bazie elektrolitów wodnych jest ich relatywnie niskie napięcie, wynikające z teoretycznego napięcia rozkładu wody (1,23 V). Mając na uwadze, że pierwsze KE wytwarzane były na bazie wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI) i ich napięcie pracy wynosiło 0,8 V (*P.Simon and Y.Gogotsi, Nature Materials, 7 (2008) 845–854*), rozwój technologii pozwolił na

znaczne zwiększenie (podwojenie) tej wartości dzięki zastosowaniu soli metali alkalicznych, przeważnie siarczanów (*F. Béguin et al., Electrochem. Comm. 12 (2010) 1275–1278*) lub azotanów (*E. Frąckowiak et al., Electrochimica Acta, 206, (2016) 496–503*). Przy użyciu złotych kolektorów prądowych napięcie sięga nawet 1,9 V (*F. Béguin et al., Energy Environ. Sci., 5 (2012) 9611–9617*) lub 2,0 V (*E. Frąckowiak et al., Energy Environ. Sci., 5 (2012) 5842–5850*), jednakże stosując uzasadnione ekonomicznie kolektory ze stali nierdzewnej bezpieczne napięcie pracy KE to 1,5 V. (*F. Béguin et al., Electrochim. Acta 130 (2014) 344–350*).

Zważywszy na dynamiczny rozwój oraz wysoki potencjał aplikacyjny elektrolitów wodnych na bazie nieorganicznych soli metali alkalicznych za interesującą alternatywę uznano zastosowanie soli z anionem dicyjanoamidowym, $[N(C\equiv N)_2]^-$. Po raz pierwszy sól sodowa dicyjanoamidu została zsyntezowana w latach 20tych XX wieku (*W. Madelung and E. Kern, Liebigs Ann., 427(1922) 1*), podobnie jak kwas (*W. L. Burdick, J. Am. Chem. Soc. 47 (1925) 1485*). Do tej pory anion dicyjanoamidowy był badany jako komponent magnesów molekularnych (*J. S. Miller and J. L. Manson, Acc. Chem. Res., 34 (2001) 563–570*) oraz anion w cieczach jonowych (*G. B. Deacon et al, Chem. Commun., (2001) 1430–1431*), zaś wybrane ciecze jonowe testowane były jako elektrolity w kondensatorach elektrochemicznych na bazie węgla aktywnego (*S. Passerini et al, J. Power Sources, 293 (2015) 65–70*). W odróżnieniu od ww. rozwiązań, w niniejszym wynalazku zastosowano wodny roztwór dicyjanoamidu sodu jako elektrolit dla kondensatorów elektrochemicznych. Rozwiązanie według wynalazku pozwoliło na wytworzenie elektrolitu o wysokim przewodnictwie właściwym, niskiej lepkości oraz wysokiej stabilności elektrochemicznej.

Istotą wynalazku jest kondensator elektrochemiczny działający w elektrolicie wodnym, którego oddzielone separatorem elektrody wykonane są z materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni właściwej korzystnie rzędu 2000 m²/g, (w zakresie 300 – 3000 m²/g). Elektrolit stanowi wodny roztwór zawierający anion dicyjanoamidowy, w szczególności wodny roztwór dicyjanoamidu sodu, korzystnie w stężeniu 2 mol/dm³.

Kondensator elektrochemiczny według wynalazku znajduje zastosowanie jako układ do magazynowania energii.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano następujące efekty techniczno-ekonomiczne:

- możliwość rozszerzenia napięcia pracy kondensatora do 1,8 V, ograniczonego w środowisku wodnym do 1,23 V,
- uzyskanie lepszej propagacji ładunku dzięki wysokiemu przewodnictwu oraz niskiej lepkości elektrolitu wodnego na bazie soli dicyjanoamidu metali alkalicznych,
- możliwość uzyskania bardzo wysokiej wydajności elektrycznej i trwałości cyklicznej,
- zmniejszenie toksyczności stosowanego elektrolitu,
- znaczne obniżenie kosztów przygotowania elektrolitu,
- znaczne obniżenie kosztów wytwarzania kondensatorów elektrochemicznych dzięki możliwości zastosowania kolektorów wykonanych ze stali nierdzewnej.

Wynalazek przedstawiono w poniższych przykładach realizacji.

Przykład I

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z sadzy o rozwiniętej powierzchni. Materiał przygotowano w następujący sposób: sadzę (80% wt.), perkolator (10% wt.) oraz lepiszcze (10% wt. 60% zawiesinę politetrafluoroetyleny w wodzie) umieszczono w naczyniu reakcyjnym, dodano etanolu i poddano mieszanemu w temperaturze 120°C do momentu odparowania rozpuszczalnika. Z otrzymanej masy przygotowano arkusz o grubości 0,3 mm, z którego wycięto elektrody o średnicy 10 mm. Następnie elektrody suszono pod obniżonym ciśnieniem przez 12 godzin. Tak wykonane elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym o kolektorach prądowych ze stali nierdzewnej i oddzielono separatorem z włókna szklanego. Jako elektrolit zastosowano 2 mol/dm³ wodny roztwór dicyjanoamidu sodu ($NaN(CN)_2$), co pozwoliło na uzyskanie napięcia pracy cyklicznej równego 1,8 V oraz pojemności 115 F/g (w przeliczeniu na masę materiału aktywnego w jednej elektrodzie) dla gęstości prądu 1 A/g oraz 94 F/g (w przeliczeniu na masę materiału aktywnego w jednej elektrodzie) dicyjanoamidowy dla gęstości prądu 5 A/g. Energia kondensatora wynosiła odpowiednio 11,2 Wh/kg oraz 10,6 Wh/kg w odniesieniu do masy materiału aktywnego w elektrodzie. Testy trwałości cyklicznej urządzenia badane metodą galwanostatycznego ładowania/wyładowania dla napięcia 1,8 V wykazały, że kondensator nie przekracza kryterium utrzymania 80% wyjściowej wartości pojemności przez 45000 cykli.

Przykład II

Do wykonania elektrod kondensatora elektrochemicznego użyto sadzy (*ang. carbon black*) o rozwiniętej powierzchni. Przygotowano homogenną gęstwą zawierającą materiał aktywny, sadzę oraz lepiszcze (60% zawiesinę politetrafluoroetyleny w wodzie) w alkoholu krótkołańcuchowym. Stosując ciągle mieszanie, rozpuszczalnik odparowano. Tak przygotowany materiał elektrodowy poddano obróbce przygotowując arkusz grubości 0,3 mm, z którego uzyskano tabletki o średnicy 10 mm, które wysuszono pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymane elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym, którego kolektory prądowe wykonane były ze stali nierdzewnej, i oddzielono separatorem z włókna szklanego. Naczynie elektrochemiczne wypełniono elektrolitem, stanowiącym wodny roztwór 2 mol/dm³ dicyjanoamidu sodu. Napięcie pracy cyklicznej kondensatora wynosiło 2,0 V a pojemność 100 F/g (w przeliczeniu na masę materiału aktywnego w jednej elektrodzie) dla gęstości prądu 1 A/g oraz 97 F/g (w przeliczeniu na masę materiału aktywnego w jednej elektrodzie) dla gęstości prądu 5 A/g. Energia kondensatora wynosiła odpowiednio 13,9 Wh/kg oraz 13,5 Wh/kg w odniesieniu do masy materiału aktywnego w elektrodzie. Testy trwałości cyklicznej urządzenia badane metodą galwanostatycznego ładowania/wyładowania dla napięcia 2,0 V wykazały, że kondensator nie przekracza kryterium utrzymania 80% wyjściowej wartości pojemności przez 10 000 cykli.

Przykład III

W celu sporządzenia materiału elektrodowego, zmieszano materiał aktywny (komercyjny, mikroporowaty węgiel aktywny), sadzę oraz lepiszcze (60% zawiesinę politetrafluoroetyleny w wodzie), tworząc zawiesinę w alkoholu krótkołańcuchowym. Rozpuszczalnik organiczny odparowano, a z otrzymanej mieszaniny przygotowano arkusz materiału elektrodowego o grubości 0,3 mm i wycięto elektrody o średnicy 10 mm, które następnie wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym o kolektorach prądowych wykonanych ze stali nierdzewnej i oddzielono separatorem z włókna szklanego, a naczynie wypełniono elektrolitem, stanowiącym 2 mol/dm³ wodny roztwór dicyjanodiamidu sodu, co pozwoliło osiągnąć napięcie pracy cyklicznej równe 1,8 V oraz pojemność rzędu 105 F/g (w 175 przeliczeniu na masę materiału aktywnego w jednej elektrodzie) dla gęstości prądu 1 A/g oraz 101 F/g (w przeliczeniu na masę materiału aktywnego w jednej elektrodzie) dla gęstości prądu 5 A/g. Energia kondensatora wynosiła odpowiednio 11,8 Wh/kg oraz 11,4 Wh/kg w odniesieniu do masy materiału aktywnego w elektrodzie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kondensator elektrochemiczny działający w elektrolicie wodnym, którego oddzielone separatorem elektrody wykonane są z materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni właściwe w zakresie 300 – 3000 m²/g, korzystnie 2000 m²/g, **znamienny tym**, że elektrolit stanowi roztwór wodny zawierający anion dicyjanoamidowy.
2. Kondensator elektrochemiczny według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrolit stanowi wodny roztwór dicyjanoamidu sodu, korzystnie w stężeniu 2 mol/dm³.