

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243201 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **435519**

(22) Data zgłoszenia: **2020.09.29**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.04.04 BUP 14/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.07.17 WUP 29/2023**

(51) MKP:

H01G 9/022 (2006.01)

H01G 9/035 (2006.01)

H01G 11/54 (2013.01)

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
AGNIESZKA CHOJNACKA, Brzeszcze, PL
BARBARA GÓRSKA, Świebodzin, PL

(74) Pełnomocnik:
Marcin Walkowiak, Dobra, PL

(54) Tytuł:

Kondensator elektrochemiczny z elektrolitem wodnym o właściwościach redoks

PL 243201 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kondensator elektrochemiczny (KE) pracujący w elektrolicie wodnym o właściwościach redoks.

Kondensatory elektrochemiczne to urządzenia do magazynowania energii elektrycznej charakteryzujące się wysokimi wartościami mocy wyjściowej. Zasadniczo KE składają się z dwóch elektrod, najczęściej wykonanych z materiału węglowego o wysokorozwiniętej powierzchni właściwej, będących w kontakcie z kolektorami prądowymi, a oddzielonych jonowymienną oraz izolującą elektrycznie membraną. Taki układ nasączony jest elektrolitem. W praktyce istnieje duży wybór materiałów elektrodowych oraz elektrolitów, co z kolei przekłada się na mechanizm ładowania urządzenia.

Pierwszy typ to kondensatory podwójnej warstwy elektrycznej (PWE). Wytwarzane są one na bazie materiałów węglowych o wysokiej porowatości i wysokorozwiniętej powierzchni właściwej, która pozbawiona jest elektroaktywnych grup funkcyjnych, oraz elektrolitów organicznych, wodnych lub cieczy jonowych. Po podłączeniu zewnętrznego źródła zasilania, jony elektrolitu przyciągane są elektrostatycznie do powierzchni elektrod o przeciwnym znaku, aniony do elektrody dodatniej, kationy do elektrody ujemnej, tworząc PWE. Przy stałym obciążeniu prądowym potencjały pracy elektrod zmieniają się liniowo. Kolejny typ urządzeń to te w których stosowane są elektrody wykonane z materiałów o właściwościach pseudopojemnościowych takich jak nanometryczne tlenki metali przejściowych, np. RuO_2 , MnO_2 . W tym przypadku ładunek akumulowany jest na drodze szybkich i odwracalnych reakcji redoks (prąd faradajowski), co znacznie zwiększa pojemność KE, w których są stosowane. Podczas procesu ładowania/wyładowania przy stałym obciążeniu prądowym, podobnie jak w przypadku nanoporowatych elektrod węglowych w kondensatorach PWE, potencjał pracy takiej elektrody zmienia się liniowo. Na ogół, elektrody na bazie materiałów o właściwościach pseudopojemnościowych są sprzęgane z elektrodami wykonanymi z materiałów węglowych tworząc kondensator asymetryczny. Osobną grupę stanowią urządzenia, w których na jednej z elektrod zachodzą reakcje redoks, takie jak w przypadku akumulatorów elektrycznych. Przy stałym obciążeniu prądowym taka elektroda pracuje w bardzo wąskim zakresie potencjału. Również w tym przypadku elektroda redoks jest łączona z elektrodą na której ładunek jest akumulowany w PWE. Jeżeli każdy z procesów występuje tylko na jednej elektrodzie, taki system określany jest mianem hybrydowego kondensatora elektrochemicznego.

W praktyce, komercyjne KE to głównie urządzenia na bazie elektrod wykonanych z materiałów węglowych nasączonych elektrolitem organicznym i rozdzielonych porowatą membraną. Zastosowanie elektrolitu organicznego, czyli roztworu wybranej czwartorzędowej soli organicznej w rozpuszczalniku organicznym, najczęściej acetonitrylu, pozwala osiągnąć wysokie wartości napięcia (2,7 do 3,0 V).

Zgodnie z równaniem na energię tych urządzeń, $E = \frac{1}{2} CU^2$ (E – energia C – pojemność, U – napięcie), przekłada się to na relatywnie wysokie wartości energii. Ponadto, dzięki niskim wartościom oporu, na które wpływa niska lepkość takiego elektrolitu, uzyskuje się wysokie wartości mocy ($P = U^2/4 R_s$; R_s – suma rezystancji wewnętrznych elementów tworzących kondensator elektrochemiczny).

Jednak produkcja tego typu KE wymaga dokładnego wysuszenia wrażliwych na wilgoć komponentów (elektrolit, elektrody) oraz zastosowania bezwodnej atmosfery gazu obojętnego, co znacząco zwiększa koszt ich produkcji. Co więcej, acetonitryl zawarty w elektrolicie organicznym jest lotny, łatwopalny oraz toksyczny powodując obniżenie bezpieczeństwa użytkowania takich KE.

Uzasadnioną ekonomicznie oraz przyjazną dla środowiska alternatywę stanowią elektrolity wodne. Ich zastosowanie do wytwarzania KE nie wymaga suszenia komponentów, ani specjalnej atmosfery ochronnej. Jednak wadą tego typu urządzeń jest ich niskie napięcie pracy, zatem również energia. Napięcie robocze KE na bazie elektrod węglowych wynosi od 0,8 V dla elektrolitów 60 kwaśnych i zasadowych do 2,0 V dla elektrolitów o neutralnym pH. Różnice w tych wartościach zależą także od zastosowanych kolektorów prądowych (metale szlachetne np. złoto zapewniają bardziej stabilną pracę KE w porównaniu do np. uzasadnionej ekonomicznie stali nierdzewnej). Niemniej jednak, wyższe wartości energii można uzyskać stosując elektrolity wodne o właściwościach redoks. Pozwalają one na magazynowanie energii na drodze przyjęcia/oddania elektronu przez aktywne elektrochemicznie molekuly. W wodnych KE jako związki o właściwościach redoks najczęściej stosowane są benzochinonon (*R. Santamaria et al, Angew. Chem. Int. Ed., 50 (2011) 1699–1701*) i jego pochodne lub halidki (*I- w G. Lota, E. Frąckowiak, Electrochem. Commun., 11 (2009) 87–90*).

Interesującą alternatywę może stanowić zastosowanie wybranych związków siarkoorganicznych, które mogą zostać utlenione z wytworzeniem organicznego disiarczku (R-S-S-R). Do tej pory właściwości redoks disiarczków (disulfidów) badane były w akumulatorach litowo-jonowych lub sodowo-jonowych (*K Naoi, all, US20040157122A1 (2002)*; *K. Kang et al, Adv. Mater., (2018) 1704682–1704682*). Natomiast w KE na bazie elektrod węglowych użyto elektrolit wodny z dodatkiem tiomocznika ulegającego reakcji redoks z wytworzeniem wiązania S-S (*G. Lota et al, Electrochem. Comm., 97 (2018) 32–36*).

Wobec powyższego, obiecujące rozwiązanie stanowi zastosowanie anionu N,N-dietyloditiokarbaminianowego. W odpowiednich warunkach może on zostać utleniony formując dimer, tiuram (IUPAC: disulfid tetrametylotiuramu), z wytworzeniem mostku disiarczkowego (S-S).

W związku z powyższym, w pracach badawczych nad wynalazkiem zaproponowano zastosowanie wodnych roztworów zawierających anion N,N-dietyloditiokarbaminianowy jako elektrolitów o właściwościach redoks w KE na bazie elektrod wykonanych z węgla o wysokorozwiniętej powierzchni właściwej.

Podczas prac badawczych okazało się, że zastosowanie soli nieorganicznej z anionem N,N-dietyloditiokarbaminianowym pozwala na osiągnięcie wysokiego stężenia elektroaktywnych anionów w roztworze wodnym, co z kolei pozwala zwiększyć ładunek zakumulowany w procesie ładowania KE.

Istotą wynalazku jest kondensator elektrochemiczny działający w elektrolicie wodnym o właściwościach redoks, zawierający oddzielone porowatą membraną elektrody wykonane z materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni właściwej rzędu 2000 m²/g, w który elektrolit stanowi roztwór wodny o stężeniu od 0.001 M do 5 M zawierający anion N,N-dietyloditiokarbaminianowy o wzorze 1, który w toku pracy KE ulega reakcji redoks do disulfidu tetrametylotiuramu o wzorze 2.

W szczególności elektrolit może stanowić wodny roztwór siarczynu metalu alkalicznego oraz N,N-dietyloditiokarbaminianu sodu albo wodny roztwór siarczynu metalu alkalicznego, jodku metalu alkalicznego oraz N,N-dietyloditiokarbaminianu sodu.

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 1,4 V,
- zmniejszenie toksyczności, palności i wybuchowości stosowanego elektrolitu w porównaniu do elektrolitów organicznych,
- znaczne obniżenie kosztów przygotowania elektrolitu w porównaniu do elektrolitów organicznych o niskiej zawartości wody (< 20 ppm),
- znaczne obniżenie kosztów wytwarzania kondensatorów elektrochemicznych dzięki możliwości zastosowania kolektorów wykonanych ze stali nierdzewnej;
- wzrost pojemności urządzenia, w porównaniu do innych KE na bazie neutralnych elektrolitów wodnych.

Wynalazek przedstawiono w poniższych przykładach realizacji.

Przykład I

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z sadzy o rozwiniętej powierzchni właściwej. Materiał przygotowano w następujący sposób: materiał aktywny (80% wt.), perkolator (10% wt.) oraz lepiszcze (10% wt. 60% zawiesiny politetrafluoroetyleny w wodzie) umieszczono w naczyniu reakcyjnym, dodano etanolu i mieszano, aż do otrzymania homogennej gęstwy. Następnie, rozpuszczalnik odparowano w temperaturze 120°C. Z otrzymanej masy przygotowano arkusz o grubości 0,3 mm, z którego wycięto elektrody o średnicy 10 mm; 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 włókniny szklanej. Elektrolit stanowił 0,3M wodny roztwór N,N-dietyloditiokarbaminianu sodu, co pozwoliło na uzyskanie napięcia pracy cyklicznej równego 1,4 V oraz pojemności 41 F/g (w przeliczeniu na masę materiału aktywnego w elektrodach) dla gęstości prądu 0,25 A/g (w przeliczeniu na układ). Energia kondensatora wynosiła odpowiednio 11,3 Wh/kg (w odniesieniu do masy materiału aktywnego w elektrodach).

Przykład II

Do wykonania elektrod kondensatora elektrochemicznego użyto materiału aktywnego (sadzy o rozwiniętej powierzchni), perkloatora oraz lepiszcza (60% zawiesiny politetrafluoroetyleny w wodzie), które zmieszano z alkoholem krótkołańcuchowym wytwarzając homogenną gęstwą. Rozpuszczalnik

odparowano w warunkach normalnych przy ciągłym mieszaniu układu. Z materiału elektrodowego wykonano arkusz o grubości 0,3 mm, z którego wycięto elektrody o średnicy 10 mm, i kolejno wysuszono pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymane elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym, którego kolektory prądowe wykonane były ze stali nierdzewnej i oddzielono je separatorem z włókniny szklanej.

Naczynie elektrochemiczne wypełniono elektrolitem, stanowiącym wodny roztwór 0,5 M siarczanu(VI) sodu oraz 0,15 M N,N-dietyloditiokarbaminianu sodu. Napięcie pracy cyklicznej kondensatora wynosiło 1,4 V, a pojemność 28 F/g (w przeliczeniu na masę materiału aktywnego w elektrodach) dla gęstości prądu 0,25 A/g (w przeliczeniu na układ). Energia kondensatora wynosiła 7,7 Wh/kg (w odniesieniu do masy materiału aktywnego w elektrodzie).

Przykład III

Homogenną gęstwą materiału elektrodowego wytworzono z połączenia materiału aktywnego (sady o rozwiniętej powierzchni), perkloatora, lepszca (60% zawiesiny politetrafluoroetyleny w wodzie) oraz alkoholu etylowego. Następnie, użyto jej do przygotowania arkusza o grubości 0,3 mm i wycięto z niego elektrody o średnicy 10 mm, które wysuszono pod próżnią. W naczyniu elektrochemicznym z kolektorami prądowymi wykonanymi ze stali nierdzewnej umieszczono otrzymane elektrody i oddzielono je separatorem z włókniny szklanej.

Naczynie elektrochemiczne wypełniono elektrolitem, stanowiącym wodny roztwór 0,5 M siarczanu(VI) sodu oraz 0,5 M N,N-dietyloditiokarbaminianu sodu. Napięcie pracy cyklicznej kondensatora wynosiło 1,4 V, a pojemność 36 F/g (w przeliczeniu na masę materiału aktywnego w elektrodach) dla gęstości prądu 0,25 A/g (w przeliczeniu na układ). Energia kondensatora wynosiła 9,9 Wh/kg w odniesieniu do masy materiału aktywnego w elektrodzie.

Przykład IV

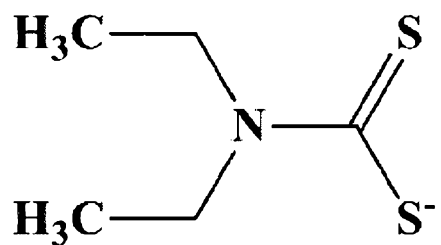
Elektrody węglowe kondensatora elektrochemicznego wytworzono z materiału aktywnego (sady o rozwiniętej powierzchni), perkloatora i lepszca (60% zawiesiny politetrafluoroetyleny w wodzie), które zmieszano z alkoholem krótkołańcuchowo i uzyskano homogenną gęstwą. Rozpuszczalnik częściowo odparowano do uzyskania plastycznej masy z której przygotowano arkusz o grubości 0,3 mm. Kolejno wycięto elektrody o średnicy 10 mm i wysuszono pod obniżonym ciśnieniem. Tak otrzymane elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym z kolektorami prądowymi wykonanymi ze stali nierdzewnej i oddzielono separatorem z włókniny szklanej.

Elektrolit stanowił wodny roztwór 0,5 M siarczanu(VI) sodu, 0,3 M N,N-dietyloditiokarbaminianu sodu, oraz 0,3 M jodku sodu. Napięcie pracy cyklicznej kondensatora wynosiło 1,4 V a pojemność 34 F/g (w przeliczeniu na masę materiału aktywnego w elektrodach) dla gęstości prądu 0,25 A/g (w przeliczeniu na układ). Energia kondensatora wynosiła 9,4 Wh/kg (w odniesieniu do masy materiału aktywnego w elektrodzie).

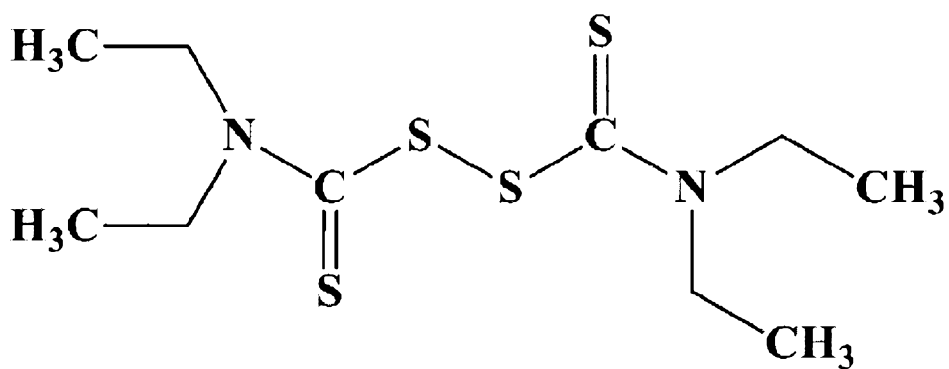
Zastrzeżenia patentowe

1. Kondensator elektrochemiczny z elektrolitem wodnym o właściwościach redoks zawierający oddzielone porowatą membraną elektrody wykonane z materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni właściwej rzędu 2000 m²/g **znamienny tym**, że elektrolit stanowi wodny roztwór o stężeniu od 0.001 M do 5 M zawierający anion N,N-dietyloditiokarbaminianowy o wzorze 1 ulegający reakcji redoks do disulfidu tetrametylotiuramu o wzorze 2.
2. Kondensator elektrochemiczny według zastrz. 1 **znamienny tym**, że elektrolit stanowi wodny roztwór siarczanu metalu alkalicznego oraz N,N-dietyloditiokarbaminianu sodu.
3. Kondensator elektrochemiczny według zastrz. 1 **znamienny tym**, że elektrolit stanowi wodny roztwór siarczanu metalu alkalicznego, jodku metalu alkalicznego oraz N,N-dietyloditiokarbaminianu sodu.

Rysunki



wzór 1



wzór 2