

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **239001**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428353**

(22) Data zgłoszenia: **27.12.2018**

(51) Int.Cl.

H01G 9/022 (2006.01)

H01G 9/035 (2006.01)

H01G 9/145 (2006.01)

H01G 11/54 (2013.01)

H01G 11/62 (2013.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

(54)

Kondensator elektrochemiczny

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

29.06.2020 BUP 14/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

25.10.2021 WUP 30/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

ELŻBIETA FRĄCKOWIAK, Poznań, PL

KRZYSZTOF FIC, Poznań, PL

JUSTYNA PIWEK, Żary, PL

ANETTA PŁATEK, Poznań, PL

PL 239001 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kondensator elektrochemiczny zbudowany z dwóch symetrycznych elektrod węglowych o rozwiniętej powierzchni właściwej, znajdujący swoje zastosowanie w systemach do magazynowania i konwersji energii.

Urządzenia do magazynowania energii, w tym kondensatory elektrochemiczne, zdolne są do gromadzenia ładunku elektrycznego na granicy faz elektroda/elektrolit oraz do jego uwolnienia w bardzo krótkim czasie (J. R. Miller and P. Simon, "Materials science: Electrochemical capacitors for energy management," *Science*, vol. 321, no. 5889, pp. 651–652, 2008). Charakteryzują się wysoką gęstością mocy i względnie wysoką gęstością energii. Urządzenia te składają się z dwóch polaryzowalnych elektrod wykonanych z węgla aktywowanych, tlenków metali bądź kompozytów, rozdzielonych półprzepuszczalną membraną, tj. separatorem, który nawilżony jest roztworem elektrolitu. Elektrolit zapewnia w układzie obecność jonów, które na drodze oddziaływań elektrostatycznych przyciągane są do odpowiednio naładowanej elektrody. Następnie tak uporządkowane jony mogą przebywać w pobliżu powierzchni elektrody przez długi czas, co definiowane jest przez tzw. niskie samowyladowanie układu. Po repolaryzacji elektrod jony powracają do objętości elektrolitu, gdzie mieszają się. W rezultacie układ powraca do wyjściowego, nieuporządkowanego stanu (R. Kötz and M. Carlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 15–16, pp. 2483–2498, 2000).

Użycie zaawansowanych materiałów elektrodowych w kondensatorach elektrochemicznych pozwoliło na uzyskanie większych gęstości energii niż w te uzyskane w przypadku kondensatorów dielektrycznych oraz elektrolitycznych. Zwiększenie gęstości energii pozwoliłoby na używanie kondensatorów zamiennie z ogniwami elektrochemicznymi (bateriami). W tym celu operuje się dwoma parametrami pracy: napięciem kondensatora i jego pojemnością.

$$E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot U^2 = \frac{1}{8} \cdot C_{ele} \cdot U^2 \quad (1)$$

Równanie 1 przedstawia korelację pomiędzy wyżej wymienionymi parametrami, tj. energią (E/J), pojemnością (C/F) i napięciem pracy (U/V); ilość energii akumulowanej w kondensatorze jest proporcjonalna do kwadratu napięcia, co powoduje, że większość prac naukowych dotyczy opracowania elektrolitów pozwalających na zwiększenie wartości maksymalnego napięcia pracy (tj. wysokiego napięcia rozkładowego). Dla elektrolitów wodnych wyróżnia się granicę 1,23 V. Jest to teoretyczne napięcie, przy którym następuje elektrochemiczny rozkład wody z wydzielaniem tlenu i wodoru. Proces rozkładu elektrolitu zmienia właściwości całego układu poprzez utlenienie elektrod czy sorpcję wodoru, lecz przede wszystkim wpływa na wzrost ciśnienia wewnętrznego w urządzeniu co ogranicza użycie wodnych elektrolitów w przemyśle. Obecnie wykonuje się wiele badań nad roztworami o obojętnym pH w celu przesunięcia tej granicy (K. Fic, G. Lota, M. Meller, and E. Frackowiak, "Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 2, pp. 5842–5850, 2012) bądź modyfikowaniu materiałów elektrodowych w celu wywołania gradientu pH (A. Slesinski, C. Matei-Ghimbeu, K. Fic, F. Béguin, and E. Frackowiak, "Self-buffered pH at carbon surfaces in aqueous supercapacitors," *Carbon N. Y.*, vol. 129, pp. 758–765, 2018). Kolejną metodą zwiększenia napięcia pracy jest zastosowanie elektrolitów organicznych. Wówczas uzyskiwane napięcie pracy wynosi ok. 2–2,5 V dla rozpuszczalników takich jak acetonitryl bądź węglan propylenu (F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, and E. Frackowiak, "Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 14, pp. 2219–2251, Apr. 2014). Niestety, wykorzystywanie rozpuszczalników organicznych ogranicza liczbę stosowanych soli ze względu na ich niską rozpuszczalność w środowisku aprotycznym oraz podnosi wymagania w aspekcie przygotowania wszystkich materiałów składowych kondensatora (próżniowe suszenie materiałów elektrodowych czy separatorów, użycie komory rękawicowej do pracy w środowisku obojętnym). Atmosfera ochronna jest wymagana z uwagi na konieczność wykluczenia ewentualnej kontaminacji układu wilgocią, która ograniczy właściwości rozpuszczalników organicznych. Z tego względu poszukuje się alternatywnych rozwiązań, tj. rodzajów stosowanych soli (B. Gorska, P. Bujewska, and K. Fic, "Thiocyanates as attractive redox-active electrolytes for high-energy and environmentally-friendly electrochemical capacitors," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 11, pp. 7923–7935, 2017) czy rozpuszczalników, które nie wymagają ani specjalnych czy wyszukanych metod produkcji, jak również gwarantują pracę powyżej dotychczas najwyższego raportowanego napięcia pracy dla układów wodnych, tj. 1,6 V (Q. Abbas, P. Babuchowska, E. Frackowiak, and F. Béguin, "Sustainable

AC/AC hybrid electrochemical capacitors in aqueous electrolyte approaching the performance of organic systems,” J. Power Sources, vol. 326, pp. 652–659, 2016).

Jak przedstawiono przez Piwek J., Płatek A., Fic K., oraz Frąckowiak E. w zgłoszeniu patentowym P.416099 „Kondensator elektrochemiczny operujący w roztworze zawierającym aniony octanowe”, sole octanowe z kationem litu (Li^+), sodu (Na^+) i magnezu (Mg^{2+}) mogą być stosowane w roztworach wodnych uzyskując maksymalnie napięcie pracy 1.5 V. Dodatkowo octan sodu wchodzi w skład mieszaniny buforowej (zgłoszenie patentowe P.416098 „Kondensator elektrochemiczny operujący w elektrolicie o stałym pH” autorstwa Piwek J., Płatek A., Fic K., oraz Frąckowiak E.) zastosowanej w kondensatorze elektrochemicznym. Wszystkie wyżej przedstawione roztwory były przygotowane jako roztwory wodne i ich napięcie pracy ograniczone jest rozkładem wody bądź samego elektrolitu. Z tego względu proponowano niżej przedstawiony wynalazek, który ma na celu zminimalizować wady wyżej przedstawionych układów przy równoczesnym zachowaniu bądź poprawie parametrów pracy.

Istotą wynalazku jest kondensator elektrochemiczny, który cechuje się zwiększonym napięciem pracy, który jest zdolny do pracy w szerokim zakresie temperatur. Składa się dwóch elektrod: dodatniej i ujemnej, oddzielonych separatorem. Powierzchnia właściwa zastosowanych elektrod jest powierzchnią wysoce rozwiniętą tj. co najmniej $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Elektrody węglowe wraz z półprzepuszczalną membraną usytuowane są w roztworze zawierającym octan potasu rozpuszczony w rozpuszczalniku organicznym, w tym formamidzie, glikolu etylenowym, o stężeniu w zakresie 0,1–5,0M. Przy zastosowaniu octanu potasu w formamidzie najbardziej korzystne jest stężenie 2,0M. Natomiast przy zastosowaniu octanu potasu w glikolu etylenowym najbardziej korzystne jest stężenie 1,0M. Użycie tych rozpuszczalników pozwoliło na zbudowanie układów elektrochemicznych w atmosferze powietrza, jak również znacznie wpłynęło na uzyskane wartości napięcia pracy symetrycznego kondensatora elektrochemicznego.

Dzięki zastosowaniu kondensatora według wynalazku uzyskano następujące efekty techniczno-użytkowe:

- możliwość rozszerzenia napięcia pracy układu $>1,2 \text{ V}$ dla 2M roztworu w formamidzie,
- możliwość uzyskania długoterminowej trwałości cyklicznej układów przy wysokim napięciu ($>1,2 \text{ V}$, >5000 cykli),
- bardzo dobre zachowanie pojemności kondensatora elektrochemicznego bazującego na oddziaływaniach elektrostatycznych podczas galwanostatycznego ładowania/wyładowania w reżimie $0,1 - 2 \text{ A g}^{-1}$,
- wysoka odwracalność procesu ładowania/wyładowania obliczona z czasu ładowania do czasu wyładowania ($>90\%$) przy wysokich napięciach pracy ($>1,2 \text{ V}$),
- możliwość pracy w ujemnych temperaturach ($<0^\circ\text{C}$),
- symetria układu sprawia, że jest to układ tani i łatwy w konstrukcji,
- zastosowanie formamidu bądź glikolu etylenowego jako rozpuszczalnika znacznie ułatwia montaż układu. Nie wymaga on pracy w atmosferze obojętnej, co znacznie obniża koszty, finalne urządzenia,
- formamid czy glikol etylenowy jako rozpuszczalniki umożliwiają zastosowanie stalowych kolektorów prądowych, co znacznie redukuje koszty produkcji urządzenia.

Wynalazek został przedstawiony na rysunkach, gdzie fig. 1 przedstawia porównanie działania kondensatora elektrochemicznego pracującego z wodnym roztworem 0,5M octanu potasu i roztworem organicznym (w formamidzie) 0,5M octanu potasu podczas galwanostatycznego ładowania/wyładowania dla gęstości prądu $0,1 \text{ A g}^{-1}$. Wykres ten ilustruje brak różnicy w działaniu roztworu wodnego i organicznego przy napięciu 0,8 V. Względnie wysoka pojemność układu (78 F g^{-1} dla $0,1 \text{ A g}^{-1}$) nie została zmieniona poprzez użycie innego rozpuszczalnika. Fig. 2 przedstawia wynik badania spektroskopii impedancyjnych dla organicznego roztworu 0,5M octanu potasu w formamidzie zarejestrowanych dla napięć: 0, 0,8 i 1,8 V. Badanie to potwierdza możliwość pracy układu przy wysokim napięciu (1,8 V). Nie zaobserwowano odchyień widma przy napięciu 1,8 V wskazujący na brak udziału reakcji pobocznych, w tym rozkładu elektrolitu. Fig. 3 przedstawia zmianę przewodnictwa właściwego roztworu octanu potasu w formamidzie w funkcji stężenia molowego. Fig. 3 obrazuje, że najwyższą wartość przewodnictwa zarejestrowano dla 2M roztworu i wynosi ona 12 mS cm^{-1} . Dodatkowo wykonano badanie zwilżalności elektrod węglowych (90% wag. Kuraray YP50F, 5% wag. PTFE, 5% wag. C65) dla 0,5M octanu potasu w formamidzie. Wykres ten przedstawia bardzo dobrą zwilżalność materiału roztworem, ponieważ obliczone kąty zwilżania wynoszą poniżej 90° .

Wynalazek ilustruje poniższy przykład:

P r z y k ł a d I

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z węgla aktywowanego. Powierzchnia rzeczywista zastosowanych elektrod wynosiła $> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Materiał elektrody składa się w 90% wag. z węgla aktywowanego o powierzchni właściwej $>1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 5% wag. lepiszcza polimerowego PTFE oraz 5% wag. sadzy C65. Materiał elektrodowy uformowano w krążki o średnicy 10 mm. Przygotowane elektrody zostały oddzielone separatorem z włókna szklanego o średnicy 12 mm i grubości $260 \mu\text{m}$. Komponenty umieszczone zostały w naczyniu elektrochemicznym, które zostało następnie napełnione elektrolitem ($250 \mu\text{L}$), który stanowi roztwór octanu potasu w formamidzie, korzystnie o stężeniu 0,5M.

Tak skonstruowany kondensator poddano badaniom elektrochemicznym: woltamperometrii cyklicznej ($1\text{--}100 \text{ mV s}^{-1}$), galwanostatycznemu ładowaniu/wyładowaniu ($0,1\text{--}10 \text{ A g}^{-1}$), elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej ($1 \text{ MHz} - 100 \text{ kHz}$) oraz badaniom cykliczności. Wyniki testów zostały przedstawione na fig. 1 i 2.

P r z y k ł a d II

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z węgla aktywowanego. Powierzchnia rzeczywista zastosowanych elektrod wynosiła $>1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Materiał elektrody składa się w 90% wag. z węgla aktywowanego o powierzchni właściwej $>1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 5% wag. lepiszcza polimerowego PTFE oraz 5% wag. sadzy C65. Materiał elektrodowy uformowano w krążki o średnicy 10 mm. Przygotowane elektrody zostały oddzielone separatorem z włókna szklanego o średnicy 12 mm i grubości $260 \mu\text{m}$. Komponenty umieszczone zostały w naczyniu elektrochemicznym, które zostało następnie napełnione elektrolitem ($250 \mu\text{L}$), który stanowi roztwór octanu potasu w formamidzie, korzystnie o stężeniu 2,0M.

Tak skonstruowany kondensator poddano badaniom elektrochemicznym: woltamperometrii cyklicznej ($1\text{--}100 \text{ mV s}^{-1}$), galwanostatycznemu ładowaniu/wyładowaniu ($0,1\text{--}10 \text{ A g}^{-1}$), elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej ($1 \text{ MHz} - 100 \text{ kHz}$) oraz badaniom cykliczności. Wyniki testów zostały przedstawione na fig. 5.

P r z y k ł a d III

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z węgla aktywowanego. Powierzchnia rzeczywista zastosowanych elektrod wynosiła $1822 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Materiał elektrody składa się w 90% wag. z węgla aktywowanego o powierzchni właściwej równej $2384 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 5% wag. lepiszcza polimerowego PTFE oraz 5% wag. sadzy C65. Materiał elektrodowy uformowano w krążki o średnicy 10 mm. Przygotowane elektrody zostały oddzielone separatorem z włókna szklanego o średnicy 12 mm i grubości $260 \mu\text{m}$. Komponenty umieszczone zostały w naczyniu elektrochemicznym, które zostało następnie napełnione elektrolitem ($250 \mu\text{L}$), który stanowi roztwór octanu potasu w glikolu etylenowym, korzystnie o stężeniu 1,0M.

Zastrzeżenie patentowe

1. Kondensator elektrochemiczny składający się z elektrody dodatniej i ujemnej rozdzielonych od siebie separatorem i zanurzonych w elektrolicie, elektrody wykonane są z materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni właściwej co najmniej $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, **znamienny tym**, że elektrolit stanowi roztwór octanu potasu w formamidzie albo roztwór octanu potasu w glikolu etylenowym o stężeniu w zakresie $0,1\text{--}5,0\text{M}$, korzystnie odpowiednio 2,0M albo 1,0M.

Rysunki

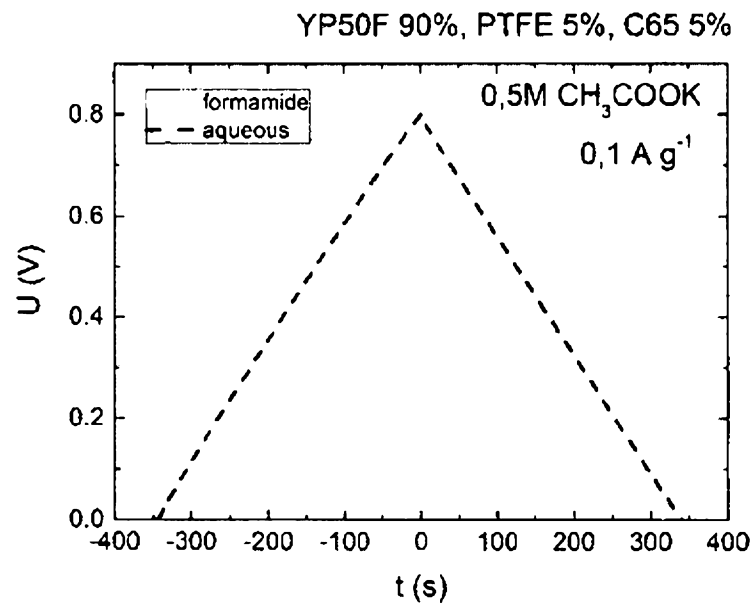


Fig.1.

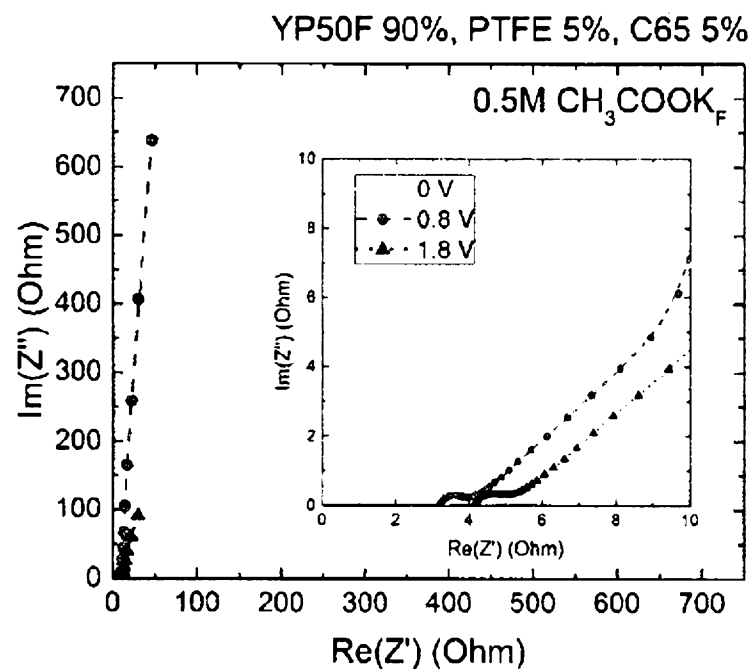


Fig.2.

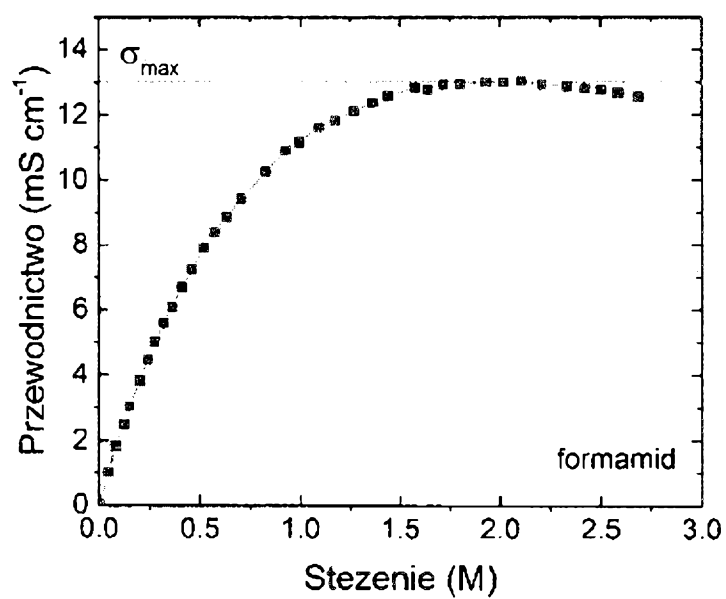


Fig.3.

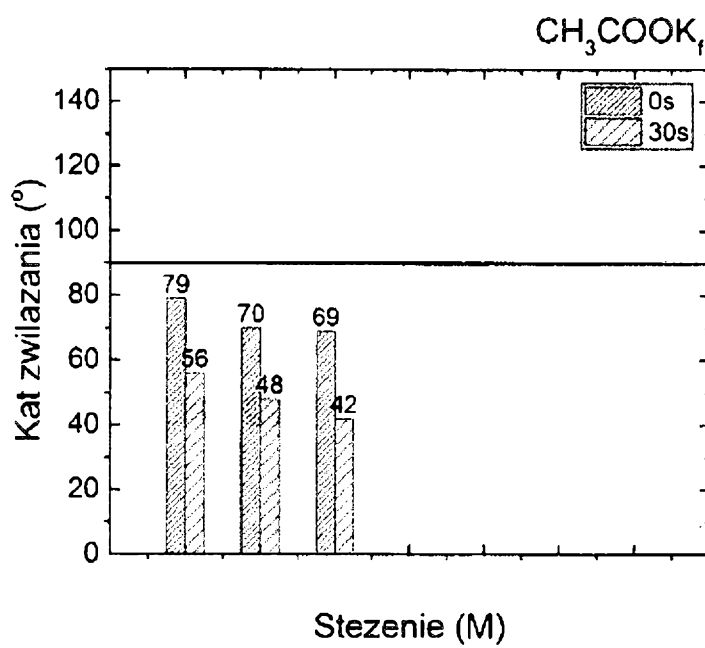


Fig.4.

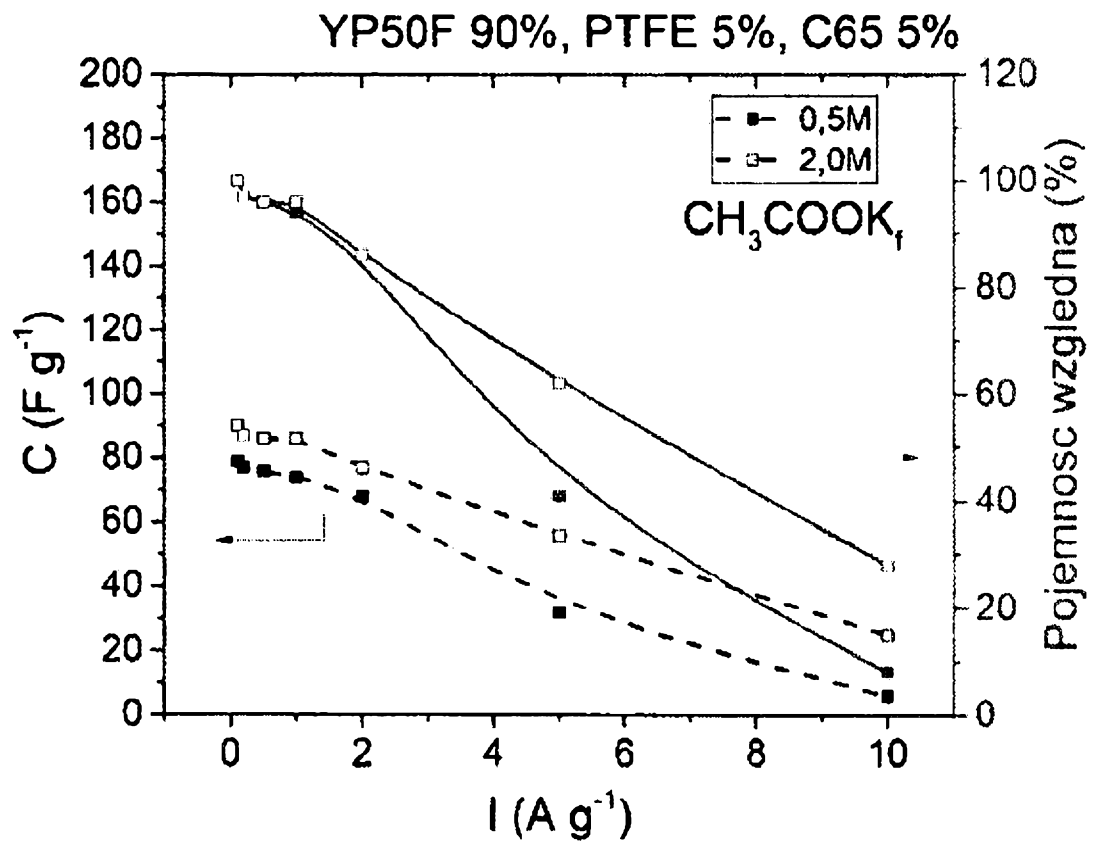


Fig.5.