

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **237465**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419355**

(51) Int.Cl.
H01G 9/022 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **03.11.2016**

(54) **Kondensator elektrochemiczny na bazie elektrolitu wodnego działający
w szerokim zakresie temperatur**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
07.05.2018 BUP 10/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
19.04.2021 WUP 08/21

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

(72) Twórca(y) wynalazku:
QAMAR ABBAS, Poznań, PL
FRANÇOIS BÉGUIN, Poznań, PL
BARBARA GÓRSKA, Świebodzin, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Marcin Walkowiak

PL 237465 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kondensator elektrochemiczny na bazie elektrolitu wodnego działający w szerokim zakresie temperatur, pracujący w wodnym roztworze soli zawierającej kation choliny (IUPAC:2-hydroksyetylo(trimetylo)amoniowy) co umożliwia pracę kondensatora elektrochemicznego w niskiej temperaturze, aż do -40°C . Kondensator znajduje zastosowanie jako urządzenie do magazynowania energii.

Kondensatory elektrochemiczne (KE) zwane również superkondensatorami lub ultrakondensatorami to wysokopojemnościowe urządzenia do magazynowania energii, charakteryzujące się wysokimi gęstościami mocy dzięki czemu możliwe jest ich bardzo szybkie ładowanie/wyładowanie, w szczególności w porównaniu z innymi urządzeniami do magazynowania energii. Kondensatory elektrochemiczne znajdują zastosowanie wszędzie tam gdzie potrzebne jest przyjęcie „piku energii” w bardzo krótkim czasie, tak jak przy odzysku energii podczas hamowania (rekuperacyjnego) pojazdów, przy czym energia ta może zostać bardzo szybko oddana podczas następnego rozruchu. Dlatego, stosuje się je w pojazdach elektrycznych lub hybrydowych jako elementy współpracujące z innymi urządzeniami do magazynowania energii, np. bateriami litowo-jonowymi.

Ładowanie kondensatora elektrochemicznego, po przyłożeniu prądu zachodzi poprzez gromadzenie się jonów o przeciwnym znaku na powierzchni spolaryzowanych elektrod, odpowiednio kationów na elektrodzie ujemnej, anionów na elektrodzie dodatniej, tworząc podwójną warstwę elektryczną (PWE). Proces ten ma charakter fizyczny, a po odłączeniu źródła prądu zakumulowane jony pozostają, utrzymywane siłami przyciągania elektrostatycznego, na powierzchni elektroda/elektrolit.

Komercyjne kondensatory elektrochemiczne to głównie urządzenia na bazie elektrod wykonanych z węgla aktywowanego o wysokorozwiniętej powierzchni właściwej ($1000\text{--}2500\text{ m}^2/\text{g}$) rozdzielonych izolującą elektrycznie, ale przepuszczalną dla jonów membraną nasączonych elektrolitem organicznym. Elektrolity organiczne to roztwory soli organicznych, głównie tetrafluoroboranu tetraetyloamoniowego, w rozpuszczalnikach organicznych, najczęściej acetonitrylu lub węglanie propylenu (PC). Pozwalają one na uzyskanie napięcia KE na poziomie $2,7\text{--}3,0\text{ V}$, a tym samym wysokiej energii (zgodnie z równaniem $E = \frac{1}{2} CU^2$) oraz pracę KE w szerokim zakresie temperatur od -40°C do $+60^{\circ}\text{C}$. Jednakże istotną wadą rozpuszczalników organicznych jest ich toksyczność oraz palność, a także w przypadku niekontrolowanego wzrostu temperatury powodującego wzrost ciśnienia ryzyko wybuchu urządzenia. Ponadto, wyprodukowanie kondensatorów elektrochemicznych na bazie elektrolitów organicznych jest relatywnie drogie z względu na koszty suszenia elektrod, wytworzenia bezwodnego elektrolitu oraz przeprowadzenia całej procedury wytwarzania KE w pozbawionej wilgoci atmosferze.

Alternatywne rozwiązanie stanowią elektrolity wodne, czyli wodne roztwory kwasów, zasad lub ich soli. Są one przyjazne dla środowiska a wytwarzanie urządzeń na ich bazie nie wymaga całkowitego wysuszenia węgla i konstruowania KE w pozbawionej wilgoci atmosferze. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się elektrolity wodne na bazie siarczanu(VI) litu (Li_2SO_4) lub siarczanu(VI) sodu (Na_2SO_4). Wynika to z ich niemal neutralnego pH oraz wysokiego przewodnictwa właściwego ($\text{pH}=6,5\text{--}7,0$; $\delta>100\text{ mS/cm}$). Zastosowanie tychże soli pozwala na pracę symetrycznego KE o elektrodach węglowych przy napięciu 2 V i dobrej trwałości cyklicznej. [PCT/EP2011/054147 „Electrochemical capacitors” F. Béguin, L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero; oraz PL215699 E. Frąckowiak, K. Fic, G. Lotą], Takie wysokie napięcie KE możliwe jest dzięki nadpotencjałowi wydzielania wodoru na elektrodzie ujemnej. [Q. Gao, L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 9611–9617], Jednakże, $U = 2,0\text{ V}$ jest możliwe tylko przy zastosowaniu złotych kolektorów prądowych. Na tańszych kolektorach ze stali nierdzewnej bezpieczne napięcie pracy jest ograniczone do $1,5\text{ V}$. [P. Ratajczak, K. Jurewicz, P. Skowron, Q. Abbas, F. Béguin, *Electrochimica Acta* 130 (2014) 344–350],

Jednakże, działanie wyżej omawianych elektrolitów wodnych jest ograniczone do -10°C z powodu zestalania się elektrolitu. Oznacza to, że urządzenia na bazie tychże roztworów nie mogą pracować w niskich temperaturach, co stanowi przeszkodę w ich komercjalizacji. Obecnie, w literaturze można znaleźć kilka propozycji rozwiązania tego problemu. Koncentrują się one na zastosowaniu dodatków do elektrolitu podstawowego takich jak:

- i) glikol etylenowy – dodany do wodnych roztworów soli siarczanowych metali alkalicznych i testowany w asymetrycznym KE o elektrodach węglowej i MnO_2 (A.J. Roberts, A.F. Danil de Namor, R.C.T. Slade, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 3518–3526);
- ii) formamid – dodany do wodnego roztworu chlorku wapnia (Y. Gao, Z. Qin, L. Guan, X. Wang, G. Chen, *Chem. Commun.*, 51 (2015) 10819–10822);

- iii) metanol – wykorzystany w wodnym roztworze siarczanu litu (Q. Abbas, F. Béguin, *Journal of Power Sources* 318 (2016) 235–241).

Niemniej jednak, zastosowanie tychże dodatków przeciw zamarzaniu obarczone jest wadami: glikol etylenowy ma wysoką lepkość, formamid jest kancerogenny, zaś dodatek metanolu zmniejsza rozpuszczalność Li_2SO_4 , a tym samym przewodnictwo elektrolitu, a w konsekwencji pojemność systemu.

W związku z powyższym wynalazek proponuje zastosowanie wodnych roztworów soli choliny jako elektrolitów do KE na bazie węgla aktywnego. Wynika to z ich wysokiej rozpuszczalności (maksymalnie 10 moli/L) oraz wysokiego przewodnictwa właściwego, co pozwala zniwelować wpływ negatywnych właściwości wyżej wymienionych dodatków przeciw zamarzaniu. Ponadto zastosowanie wodnych roztworów soli choliny jako elektrolitów zwiększa gęstość mocy KE, co jest szczególnie korzystne w temperaturze -40°C .

Cholina to czwartorzędowy kation, którego centralny atom azotu podstawiony jest trzema grupami metylowymi oraz jedną 2-hydrohyetylową. Sole choliny znane są z zdolności do tworzenia efektywnych mieszanin eutektycznych, np. chlorek choliny w połączeniu z mocznikiem w stosunku 1:2 pozwala osiągnąć temperaturę topnienia eutektyku 12°C w porównaniu do wyjściowych wartości dla chlorku choliny (302°C) i mocznika (133°C). Obniżenie temperatury topnienia wynika z wysokiego stężenia roztworu eutektycznego, a także z występowania silnych wiązań wodorowych pomiędzy kationem choliny i donorem wiązania wodorowego. [A. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. Davies, R. Rasheed, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 9142–9147]. Dlatego, sole choliny, których kation bierze udział w tworzeniu wiązań wodorowych z cząsteczkami wody i w rezultacie obniżaniu temperatury topnienia roztworu, zostały wykorzystane w tym wynalazku do wytworzenia elektrolitów wodnych charakteryzujących się niskimi temperaturami topnienia, nawet poniżej -60°C .

Do tej pory sole choliny, w roztworze rozpuszczalnika aprotycznego, zastosowano w kondensatorach elektrolitycznych. Należy nadmienić, iż rozwiązanie ujawnione w opisie US4835660A koncentrowało się na solach choliny kwasów organicznych. Inną znaną propozycją stanowią ciecz jonowe na bazie chlorku choliny do których wprowadzono grupy funkcyjne. Znalazły one zastosowanie w urządzeniach do magazynowania energii, kondensatorach elektrochemicznych lub akumulatorach litowo-jonowych, jako elektrolity lub dodatki do elektrolitów US 20150303511 A1.

Istotą wynalazku jest kondensator elektrochemiczny na bazie elektrolitu wodnego działający w szerokim zakresie temperatur, którego oddzielone porowatą membraną elektrody wykonane są z materiału węglowego – włącznie z porowatym węglem, nanorurkami węglowymi oraz grafenem, lecz nie tylko – charakteryzujący się tym, że elektrolit stanowi wodny roztwór soli choliny o dowolnym stężeniu molowym, korzystnie 5 mol/L. Opcjonalnie elektrolit może stanowić wodny roztwór mieszaniny soli choliny z jakąkolwiek nieorganiczną bądź organiczną solą. W wyjątkowo korzystnym wariantcie elektrolit stanowi wodny roztwór chlorku choliny lub azotanu choliny.

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

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

- możliwość znacznego rozszerzenia zakresu temperaturowego pracy urządzenia, zwłaszcza w kierunku niskich temperatur,
- możliwość rozszerzenia napięcia pracy kondensatora do co najmniej 1,6 V ograniczonego w środowisku wodnym do termodynamicznego napięcia rozkładu wody 1,23 V,
- znaczny wzrost pojemności urządzenia, w porównaniu do innych KE na bazie neutralnych elektrolitów wodnych;
- niską rezystancję układu w szczególności w niskich temperaturach;
- uzyskanie lepszej propagacji ładunku w niskiej temperaturze;
- możliwość uzyskania bardzo wysokiej wydajności pracy urządzenia i trwałości cyklicznej;
- zmniejszenie toksyczności, palności i wybuchowości stosowanego elektrolitu;
- znaczne obniżenie kosztów przygotowania elektrolitu;
- znaczne obniżenie kosztów wytwarzania urządzenia.

Wynalazek przedstawiono w poniższych przykładach realizacji.

Przykład I

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z węgla aktywnego, którego struktura porowata charakteryzuje się dużym rozwinięciem mikroporów. Materiał elektrodowy przygotowano w następujący sposób: węgiel aktywny (90% wt.) połączono z sadzą (5% wt.) oraz lepiszczem (5% wt. 60% zawiesiny politetrafluoroetyleny w wodzie), następnie dodano izopropanolu, a całość mieszano do otrzymania homogennej gęstwy. Rozpuszczalnik odparowano, a przygotowaną masę poddano obróbce w celu otrzymania arkusza materiału elektrodowego o grubości 0,2 mm, z którego wycięto elektrody o średnicy 10 mm. Tak wykonane elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym o kolektorach prądowych ze stali nierdzewnej i oddzielono porowatą membraną. Jako elektrolit zastosowano roztwór wodny chlorku choliny o stężeniu 5 mol/L (pH = 6.4, przewodnictwo 66 mS/cm). Wykorzystanie roztworu chlorku choliny o stężeniu 5 mol/L w temperaturze pokojowej pozwoliło uzyskać stałą pojemność urządzenia, 130 F/g (dla gęstości prądu 0,2 A/g) podczas tzw. flotingu (1,6 V; 120 h). W -40°C pojemność wynosiła 118 F/g (dla gęstości prądu 0,2 A/g), a rezystancja układu nie przekroczył 10-krotnej wartości oporu dla temperatury pokojowej.

Woltamperogram (2 mV s⁻¹) oraz galwanostatyczne ładowanie/wyładowanie (0.2 A g⁻¹) kondensatora elektrochemicznego na bazie węgla aktywowanego oraz wodnego roztworu chlorku choliny o stężeniu 5 mol/L⁻¹ przedstawiono odpowiednio na fig. 1 i fig 2 rysunku.

Przykład II

Elektrody kondensatora elektrochemicznego, w formie tabletek o średnicy 10 mm i grubości ok. 0,2 mm wykonano z mikroporowatego materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni. W pierwszym etapie przygotowano homogenną gęstwę zawierającą materiał aktywny, sadzę, lepiszcze oraz alkohol krótkołańcuchowy, izopropanol. Rozpuszczalnik odparowano w 120°C przy ciągłym mieszaniu gęstwy. Otrzymaną masę rozwałkowano, a z otrzymanego arkusza materiału elektrodowego wycięto elektrody. Przygotowane elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym, oddzielono separatorem z włókniny szklanej. Naczynie wypełniono elektrolitem, który stanowił 10 mol/L⁻¹ roztwór wodny roztwór chlorku choliny. W temperaturze pokojowej uzyskano stałą pojemność urządzenia, 125F/g (dla gęstości prądu 0,2 A/g) podczas tzw. flotingu (1,6 V; 120 h). W -40°C pojemność wynosiła 112 F/g (dla gęstości prądu 0,2 A/g), a rezystancja układu nie przekroczył 10-krotnej wartości oporu dla temperatury pokojowej gdzie wzrost oporu nie przekroczyła 10-krotnej wartości oporu dla temperatury pokojowej.

Przykład III

Do wykonania elektrod kondensatora elektrochemicznego użyto mikroporowatego materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni. Przygotowano homogenną gęstwę zawierającą materiał aktywny, sadzę oraz lepiszcze (60% zawiesinę politetrafluoroetyleny w wodzie) w rozpuszczalniku organicznym – alkoholu krótkołańcuchowym. Rozpuszczalnik odparowano przez noc w temperaturze 120°C, ciągle mieszając. Następnie z otrzymanej gęstwy przygotowano arkusz materiału elektrodowego o grubości 0,2 mm, z którego wycięto tabletki o średnicy 10 mm, które wysuszono pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymane elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym i oddzielono separatorem z włókniny szklanej. Naczynie elektrochemiczne wypełniono elektrolitem, stanowiącym wodny roztwór azotanu choliny o stężeniu 5 mol/L⁻¹. W temperaturze pokojowej uzyskano stałą pojemność urządzenia, 120 F/g (dla gęstości prądu 0,2 A/g) podczas tzw. flotingu (1,6 V; 120 h). W -40°C pojemność wynosiła 96 F/g (dla gęstości prądu 0,2 A/g), a rezystancja układu nie przekroczył 10-krotnej wartości oporu dla temperatury pokojowej.

Alternatywnie w przykładach realizacji mogą być wykorzystane wodne roztwory innych soli choliny w szczególności siarczanu choliny, molibdenianu choliny, chloranu choliny, bromku choliny lub jodku choliny

Zastrzeżenia patentowe

1. Kondensator elektrochemiczny na bazie elektrolitu wodnego działający w szerokim zakresie temperatur, którego oddzielone porowatą membraną elektrody wykonane są z materiału węglowego **znamienny tym**, że elektrolit stanowi wodny roztwór soli choliny o dowolnym stężeniu molowym, korzystnie 5 mol/L.
2. Kondensator elektrochemiczny według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrolit stanowi wodny roztwór mieszaniny soli choliny z jakąkolwiek nieorganiczną bądź organiczną solą.
3. Kondensator elektrochemiczny według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że elektrolit stanowi wodny roztwór chlorku choliny lub azotanu choliny.

Rysunki

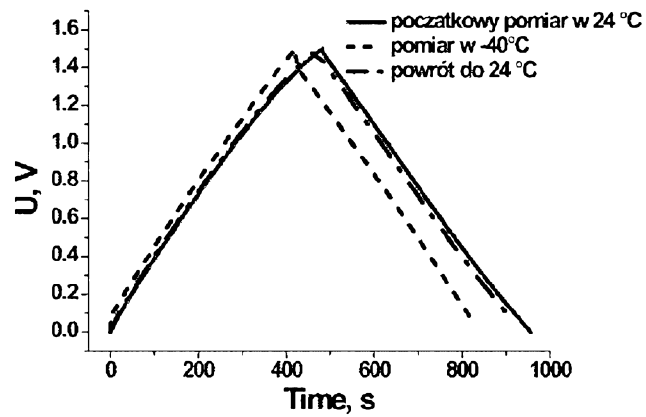


fig. 1

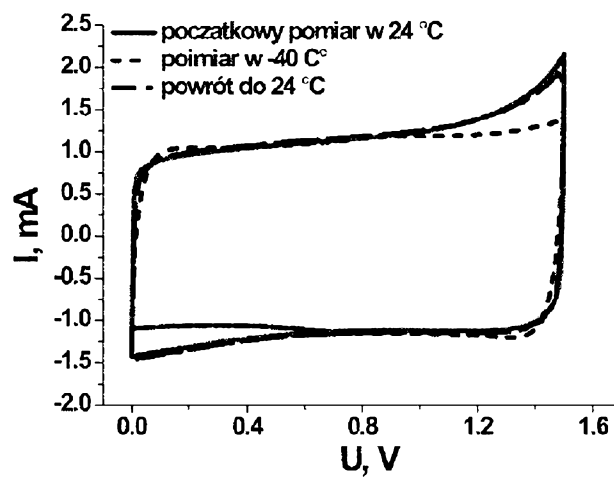


fig. 2