

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **237466**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419568**

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

(22) Data zgłoszenia: **21.11.2016**

(54) **Kondensator elektrochemiczny pracujący w elektrolicie z cieczą jonową**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.06.2018 BUP 12/18

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

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

(72) Twórca(y) wynalazku:
KRZYSZTOF FIC, Poznań, PL
PAULINA BUJEWSKA, Piechcin, PL
BARBARA GÓRSKA, Świebodzin, PL
ELŻBIETA FRĄCKOWIAK, Poznań, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Marcin Walkowiak

PL 237466 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kondensator elektrochemiczny pracujący w elektrolicie o właściwościach redoks z cieczą jonową zawierającą w swojej strukturze anion selenocyjanianowy, mający zastosowanie jako urządzenie do magazynowania energii.

Kondensatory elektrochemiczne (KE) to urządzenia do magazynowania energii elektrycznej charakteryzujące się wysokimi wartościami mocy wyjściowej. W praktyce pozwala to na bardzo szybkie ładowanie oraz wyładowanie kondensatora elektrochemicznego, nawet w czasie poniżej jednej sekundy. Pod względem charakterystyki pracy kondensatory elektrochemiczne plasują się pomiędzy akumulatorami litowo-jonowymi oraz klasycznymi kondensatorami dielektrycznymi. Oznacza to, że KE przewyższają akumulatory litowo-jonowe pod względem mocy właściwej, jednak ich energia jest niższa, i na odwrót, KE odznaczają się wyższą energią niż klasyczne kondensatory zaś ich moc jest niższa.

Zasadniczo, KE skonstruowane są z elektrod (głównie na bazie węgla aktywnych o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej), będących w kontakcie z kolektorami prądowymi, a oddzielonych porowatą membraną (izolującą elektrycznie, ale przepuszczalną dla jonów). Cały układ, zarówno elektrody jak i separator, nasączony jest elektrolitem. Po podłączeniu zewnętrznego źródła prądu ładowanie KE odbywa się na drodze: i) akumulacji ładunku w podwójnej warstwie elektrycznej (PWE) lub ii) magazynowania energii elektrycznej poprzez zmianę stopnia utlenienia elektroaktywnych cząsteczek (komponentów elektrolitu lub elektrod) generując przepływ elektronów.

Komercyjne KE to najczęściej urządzenia na bazie elektrod wykonanych z węgla aktywnego oraz elektrolitu organicznego, czyli czwartorzędowych soli amoniowych rozpuszczonych w acetonitrylu lub węglanie propylenu.

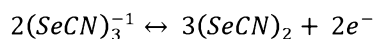
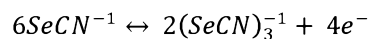
Maksymalne napięcie pracy takich systemów wynosi 2,5–2,7 V. Zgodnie z równaniem na energię (E) KE:

$$E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot U^2$$

gdzie, C oznacza pojemność zaś U maksymalne napięcie pracy KE, urządzenia na bazie elektrolitów organicznych dostarczają relatywnie wysokiej energii, przy jednoczesnym zachowaniu dobrych właściwości transportowych elektrolitu, więc wysokiej mocy wyjściowej. Jednakże, elektrolity organiczne, ze względu na właściwości rozpuszczalnika są powszechnie uznawane za szkodliwe, toksyczne i łatwopalne. Alternatywne rozwiązanie stanowi zastosowanie cieczy jonowych (ang. *Ionic Liquids*). Elektrolity, zbudowane wyłącznie z jonów i pozbawione rozpuszczalnika, pozwalają osiągnąć znacznie większe napięcie pracy KE, na poziomie 3–3,5 V, oraz zwiększyć bezpieczeństwo pracy urządzenia. W badaniach nad zastosowaniem cieczy jonowych w KE najczęściej stosuje się związki na bazie kombinacji następujących anionów: bis(trifluorometylosulfonylo)imidku, bis(trifluorosulfonylo)imidku oraz tetrafluoroboranu z następującymi kationami: 1-etylo-3-metyloimidazoliowym, 1-butylo-3-metyloimidazoliowym, 1-butylo-1-metylopirolidiniowym. Niemniej jednak, umiarkowane wartości lepkości oraz przewodnictwa właściwego takich elektrolitów jak ciecze jonowe (w porównaniu do wyżej wspomnianych elektrolitów organicznych) ograniczają moc wyjściową KE, co stanowi przeszkodę w ich komercjalizacji.

W ostatnim czasie pojawiły się doniesienia na temat zastosowania niskolepkich cieczy jonowych, na bazie kationów pirolidyniowych połączonych z anionem dicyjanoimidkowym ($N(C\equiv N)_2$), jako elektrolitów w kondensatorach elektrochemicznych (S. Passerini et al., *J. Power Sources*, 293 (2015) 65–70). Użycie tychże związków pozwoliło na skonstruowanie układów badawczych o napięciu pracy KE wynoszącym 2,5 V oraz wysokich wartościach mocy wyjściowej. Równie obiecujące rozwiązanie stanowi zastosowanie innych anionów zawierających w swojej strukturze grupę nitrylową ($-C\equiv N$). np. tiocyjanianu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego lub tetracyjanoboranu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego (E. Lust et al., *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) A944–A951).

W związku z powyższym, w niniejszym wynalazku zaproponowano zastosowanie cieczy jonowych zawierających w swojej strukturze anion selenocyjanianowy ($SeCN^-$). Do tej pory testowano zastosowanie cieczy z anionem selenocyjanianowym, mianowicie selenocyjanianu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego, w ogniwach słonecznych uczulanych barwnikiem (ang. *Dye-Sensitized Solar Cells*) (J. Zhang et al., *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 22392–22403; Ch. Zhao et al., *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011) 6843–6852). Zainteresowanie to wynika z właściwości redoks anionu selenocyjanianowego (Ch. Zhao et al., *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011) 6843–6852):



Jak dotąd, w kondensatorach elektrochemicznych, właściwości redoks anionu SeCN^{-} wykorzystano przygotowując wodne elektrolity o właściwościach redoks na bazie selenocyjanianu potasu (KSeCN) o różnych stężeniach (P.418570, K. Fic, P. Bujewska, B. Górską, E. Frąckowiak) lub tejsze soli w mieszaninie z innymi solami neutralnymi (P.418569 K. Fic, P. Bujewska, B. Górską, E. Frąckowiak).

Istotą wynalazku jest kondensator elektrochemiczny pracujący w elektrolicie z cieczą jonową. Kondensator zawiera także elektrody wykonane z materiału węglowego o powierzchni właściwej rzędu $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ oddzielone separatorem. Kondensator charakteryzuje się tym, że elektrolit wykazuje właściwości redoks i stanowi go ciecz jonowa zawierająca anion selenocyjanianowy. W wariacie elektrolit może stanowić wodny roztwór cieczy jonowej zawierającej anion selenocyjanianowy.

Korzystnie kationem może być każdy czwartorzędowy kation amoniowy, a w szczególności kation 1-etylo-3-metylimidazoliowy albo każdy kation fosfoniowy lub każdy kation sulfoniowy.

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

- możliwość podniesienia pojemności superkondensatora, dzięki efektom pseudopojemnościowym,
- zastosowanie elektrolitu według wynalazku pozwala na rozszerzenie temperaturowego przedziału pracy kondensatora, w szczególności w zakresie niskich temperatur,
- ciecz jonowa z anionem selenocyjanianowym umożliwia podniesienie bezpieczeństwa pracy urządzenia, zastosowany elektrolit jest niepalny i nietlony,
- zastosowany elektrolit zapewnia dobrą propagację ładunku.

Wynalazek przedstawiono w poniższych przykładach realizacji

Przykład I

Elektrody kondensatora o średnicy 10 mm wycięto z komercyjnie przygotowanego materiału węglowego powleczonego na folii aluminiowej stanowiącej kolektory prądowe. Kolejno, elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym i oddzielono separatorem z włókniny szklanej. Jako elektrolit zastosowano selenocyjanian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy. Wykorzystanie selenocyjanianu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego pozwoliło uzyskać napięcie cyklicznej pracy kondensatora 1,5 V, pojemność 198 F/g oraz energię właściwą 15 Wh/kg dla gęstości prądu 2 A/g.

Przykład II

Jako materiał elektrodowy zastosowano komercyjnie elektrody kondensatora, z węgla aktywnego powleczonego na folii aluminiowej stanowiącej kolektory prądowe, które oddzielono separatorem z włókniny szklanej. Następnie, do układu wprowadzono elektrolit, selenocyjanian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy. Dla tak przygotowanego kondensatora otrzymano napięcie cyklicznej pracy 1,7 V, pojemność 233 F/g oraz energię właściwą 23 Wh/kg dla gęstości prądu 2 A/g.

Przykład III

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z bimodalnego węgla aktywnego, którego struktura porowata charakteryzuje się dużym rozwinięciem zarówno mikroporów jak i mezoporów. Materiał przygotowano w następujący sposób: węgiel aktywny (76,5% wt.) połączono z nanorurkami węglowymi (8,5% wt.), sadzą (10% wt.) oraz lepiszczem (5% wt. 60% zawiesiny politetrafluoroetyleny w wodzie), następnie dodano etanolu, a całość mieszało do otrzymania homogennej gęstwy. Rozpuszczalnik odparowano, a przygotowaną masę poddano obróbce w celu otrzymania arkusza materiału elektrodowego o grubości 0,5 mm, z którego wycięto elektrody o średnicy 10 mm, które kolejno wysuszono pod obniżonym ciśnieniem w czasie 12 godzin. Tak wykonane elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym i oddzielono separatorem z włókniny szklanej. Jako elektrolit zastosowano selenocyjanian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy. Dzięki zastosowaniu według wynalazku uzyskano napięcie cyklicznej pracy kondensatora 1,5 V oraz pojemność 245 F/g oraz energię właściwą 19,5 Wh/kg dla gęstości prądu 2 A/g.

Przykład IV

Elektrody kondensatora o średnicy 10 mm wycięto z komercyjnie przygotowanego materiału węglowego powleczonego na folii aluminiowej stanowiącej kolektory prądowe. Kolejno elektrody umiesz-

czono w naczyniu elektrochemicznym i oddzielono separatorem z włókniny szklanej. Jako elektrolit zastosowano selenocyjanian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy. Wykorzystanie selenocyjanianu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego pozwoliło uzyskać napięcie cyklicznej pracy kondensatora 1,5 V, pojemność 181 F/g oraz energię właściwą 14 Wh/kg dla gęstości prądu 2 A/g.

P r z y k ł a d V

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z komercyjnego węgla aktywnego, którego struktura porowata charakteryzuje się dużym rozwinięciem mikroporów jak i udziałem mezoporów. Materiał przygotowano w następujący sposób: węgiel aktywny (76,5% wt.) połączono z nanorurkami węglowymi (8,5% wt.), sadzą (10% wt.) oraz lepiszczem (5% wt. 60% zawiesiny politetrafluoroetyleny w wodzie), następnie dodano etanolu, a całość mieszano do otrzymania homogennej gęstwy. Rozpuszczalnik odparowano, a przygotowaną masę poddano obróbce w celu otrzymania arkusza materiału elektrodowego o grubości 0,5 mm, z którego wycięto elektrody o średnicy 10 mm, które kolejno wysuszono pod obniżonym ciśnieniem w czasie 12 godzin. Tak wykonane elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym i oddzielono separatorem z włókniny szklanej. Jako elektrolit zastosowano roztwór wodny selenocyjanianu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego (50% wt.). Wykorzystanie selenocyjanianu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego pozwoliło uzyskać napięcie cyklicznej pracy kondensatora 1,3 V, pojemność 175 F/g oraz energię właściwą 10 Wh/kg dla gęstości prądu 2 A/g.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kondensator elektrochemiczny pracujący w elektrolicie z cieczą jonową, z elektrodami wykonanymi z materiału węglowego o powierzchni właściwej rzędu 1500 m²/g, oddzielonymi separatorem **znamienny tym**, że elektrolit wykazuje właściwości redoks i stanowi go ciecz jonowa bądź jej wodny roztwór zawierające anion selenocyjanianowy.
2. Kondensator elektrochemiczny według zastrz. 1 **znamienny tym**, że kation stanowi każdy dowolny czwartorzędowy kation amoniowy, korzystnie kation 1-etylo-3-metlimidazoliowy albo każdy dowolny kation fosfoniowy albo każdy dowolny kation sulfoniowy.