

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **241878**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423566**

(22) Data zgłoszenia: **24.11.2017**

(51) Int.Cl.

H01G 11/02 (2013.01)

H01G 11/32 (2013.01)

H01G 11/58 (2013.01)

H01G 11/64 (2013.01)

(54)

**Hybrydowy kondensator elektrochemiczny z elektrodą węglową
o właściwościach redoks pracujący w elektrolicie protycznym**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

03.06.2019 BUP 12/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

19.12.2022 WUP 51/22

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

BARBARA GÓRSKA, Świebodzin, PL

PAULINA BABUCHOWSKA, Poznań, PL

FRANÇOIS BÉGUIN, Poznań, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Marcin Walkowiak

PL 241878 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kondensator elektrochemiczny mający zastosowanie jako urządzenie do magazynowania energii na bazie elektrod wykonanych z materiału węglowego o wysokorozwiniętej powierzchni właściwej, pracujących w protonowej cieczy jonowej jako elektrolicie. Materiał elektrody ujemnej został zmodyfikowany poprzez kowalencyjne przyłączenie do jego powierzchni cząsteczek o właściwościach redoks zawierających w swojej strukturze elektroaktywną parę chinon/hydrochinon.

Kondensatory elektrochemiczne (KE) to urządzenia do magazynowania energii elektrycznej charakteryzujące się wysoką gęstością mocy oraz wysoką trwałością cykliczną (nawet do 1 000 000 cykli). KE mogą być używane jako urządzenia do równoważenia fluktuacji występujących w procesie produkcji energii elektrycznej (na przykład wahań energii elektrycznej wytwarzanej przez odnawialne źródła energii, takie jak turbiny wiatrowe i panele fotowoltaiczne) oraz fluktuacji wynikających ze zmiennego zapotrzebowania na energię elektryczną. W ten sposób dostosowuje się dostawy energii elektrycznej do bieżącego zapotrzebowania. Ponadto, KE wykorzystywane są powszechnie w pojazdach – samochodach, tramwajach, autobusach, a dokładniej – w systemach typu start/stop oraz systemach do tzw. hamowania odzyskowego. Omówione powyżej przykłady zastosowania KE stanowią jedną z wielu możliwości ich aplikacji.

Ładowanie kondensatora elektrochemicznego polega na elektrostatycznej akumulacji ładunku elektrycznego na granicy faz elektroda/elektrolit w podwójnej warstwie elektrycznej (PWE); proces ten ma charakter fizyczny (procesy niefaradajowskie). Występuje on w KE o elektrodach wykonanych z materiałów węglowych o wysokorozwiniętej powierzchni właściwej, których powierzchnia jest pozbawiona grup funkcyjnych, pracujących w elektrolicie organicznym (roztwór czwartorzędowej soli organicznej w acetonitrylu albo węglanie propylenu) lub aprotynowej cieczy jonowej. W kondensatorach na bazie tych elektrolitów udział procesów faradajowskich jest znikomy, a ich występowanie może świadczyć o rozkładzie elektrolitu lub degradacji elektrod. KE na bazie elektrolitów wodnych również działają na zasadzie akumulacji ładunku w podwójnej warstwie elektrycznej. W tym przypadku jest to mechanizm dominujący, jednak nie jedyny, gdyż część ładunku elektrycznego może zostać zmagazynowana np. na drodze elektrosorpcji wodoru.

Kondensatory elektrochemiczne charakteryzują się znacznie wyższymi wartościami gęstości energii w porównaniu do klasycznych kondensatorów. Wynika to z ich większej pojemności (C), której wzrost powoduje zwiększenie energii urządzenia zgodnie z równaniem $E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot U^2$ (C – pojemność, U – maksymalne napięcie pracy). Pojemność kondensatora wyraża się wzorem:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d}$$

, gdzie ϵ_0 – stała dielektryczna próżni, ϵ_r – względna stała dielektryczna ośrodka, S – powierzchnia granicy faz elektroda/elektrolit, d – grubość podwójnej warstwy elektrycznej. Oznacza to, że pojemność kondensatora można podnieść zwiększając powierzchnię okładek lub zmniejszając odległość między nimi. Taki zabieg został wykorzystany w przypadku kondensatora elektrochemicznego, gdzie jako materiał elektrodowy stosuje się węgiel aktywny o wysokorozwiniętej powierzchni właściwej (1000–3000 m²/g). Pozwala to na znaczne zwiększenie powierzchni, w tym przypadku granicy faz elektroda/elektrolit (S) oraz jednoczesne zmniejszenie grubości podwójnej warstwy elektrycznej (d), nawet do 1 nm. Co istotne, dostosowując właściwości węgla aktywnego do użytego elektrolitu można: i) zwiększyć powierzchnię granicy faz elektroda/elektrolit (S), zaś parametr ten zależy od stopnia porowatości materiału węglowego, jego powierzchni właściwej i dostępności powierzchni właściwej dla jonów oraz ii) zmniejszyć grubość PWE poprzez dobór węgla o rozmiarze porów zbliżonym do rozmiaru jonów elektrolitu. Warto podkreślić, że węgle aktywne o wysokorozwiniętej powierzchni właściwej stanowią atrakcyjny materiał elektrodowy ze względu na ich niską cenę, łatwą dostępność, dużą odporność chemiczną, elektrochemiczną i termiczną oraz lekkość. Poza tym są to materiały przyjazne dla środowiska i odnawialne.

Dla kondensatorów elektrochemicznych zbudowanych z dwóch elektrod połączonych szeregowo

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

pojemność opisuje się zależnością: $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$, gdzie C_1 i C_2 to odpowiednio pojemność każdej z elektrod. W przypadku KE gromadzącego ładunek tylko w podwójnej warstwie elektrycznej, pojemność obu elektrod jest porównywalna, $C_1 \approx C_2$, a więc całkowitą pojemność kondensatora można wyrazić

$$C \approx \frac{C_2}{2}$$

jako $\frac{C_2}{2}$. W przypadku urządzenia, w którym jedna z elektrod wykonana jest z materiału o właściwościach redoks, a druga jest elektrodą PWE, pojemność pierwszej elektrody jest znacznie większa od

drugiej, $C_1 \gg C_2$, co daje zależność $\frac{1}{C} \approx \frac{1}{C_2}$. Oznacza to, że pojemność kondensatora jest determinowana przez elektrodę o mniejszej pojemności, $C \approx C_2$. W rezultacie ładunek zgromadzony w kondensatorze zostaje podwojony podobnie jak energia, którą można wyrazić równaniem $E = C \cdot U^2$. W związku z powyższym, atrakcyjną strategią rozwoju kondensatorów elektrochemicznych jest wytworzenie kondensatora hybrydowego, w którym jedna elektroda węglowa pracuje pojemnościowo poprzez ładowanie PWE, zaś druga elektroda węglowa poprzez ładowanie przy znaczącym udziale reakcji redoks. Przykładem takich urządzeń są KE na bazie węgla aktywnego pracujące w elektrolicie zawierającym elektroaktywne pary redoks takie jak jodek/jod lub chinon/hydrochinon w kwaśnym środowisku. Jednakże układ pracujący w elektrolicie zawierającym parę chinon/hydrochinon posiada szereg wad jak np. szybkie samowyładowanie. Spowodowane jest ono depolaryzacją elektrody ujemnej, która następuje na skutek transportu produktów reakcji elektrochemicznej z elektrody dodatniej do elektrody ujemnej (*ang. shuttle effect*), gdzie ulegają redukcji. Co więcej, napięcie pracy takiego urządzenia, którego elektrody wykonane są z węgla aktywnego, ograniczone jest tylko do 0,8 – 1 V.

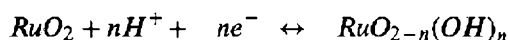
Alternatywę dla elektrolitów redoks mogą stanowić materiały węglowe zawierające na swojej powierzchni elektroaktywne grupy funkcyjne. W tym celu węgiel poddaje się reakcjom chemicznego utleniania. Niestety tradycyjne metody prowadzone w fazie ciekłej (utlenianie m.in. kwasem azotowym(V), nadtlenkiem wodoru, chloranem(I) sodu) lub gazowej (utlenianie tlenem z powietrza, ozonem, parą wodną, ditlenkiem węgla, a także tlenkami azotu) są nieselektywne i prowadzą do pojawienia się na powierzchni węgla zróżnicowanych grup funkcyjnych. Można jednak tego uniknąć dzięki zastosowaniu selektywnej metody modyfikacji węgla polegającej na kowalencyjnym przyłączeniu pożądanego typu cząsteczek o właściwościach redoks (*ang. grafting*). Metodę tę opracowali Pinson i współpracownicy (*J.M. Savéant et al., J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 5883*) i polega ona na chemicznej lub elektrochemicznej redukcji kationu arylodiazoniowego do odpowiedniego rodnika, który następnie reaguje z powierzchnią węgla z wytworzeniem wiązania kowalencyjnego. Ze względu na możliwość przyłączenia różnych podstawników i/lub grup funkcyjnych (grupy alkilowe, estrowe, hydroksylowe, karboksylowe, nitrowe, tiole, cyjanki, halogenki) do pierścienia aromatycznego wyjściowej aminy, możliwe jest otrzymanie powierzchni węgla modyfikowanej związkami o różnych właściwościach fizyko- i elektrochemicznych.

Do tej pory aktywność redoks węgla o wysokorozwiniętej powierzchni właściwej zmodyfikowanych poprzez kowalencyjne przyłączenie związków zawierających w swojej strukturze elektroaktywną parę redoks chinon/hydrochinon została zbadana w wodnym roztworze kwasu siarkowego oraz wodorotlenku potasu (*D. Bélanger et al., J. Power Sources, 196 (2011) 4117*). Okazało się, iż węgiel modyfikowany cząsteczkami antrachinonu (AQ) nie jest stabilny w roztworze o alkalicznym pH, zaś użycie elektrolitów o niskim pH, takich jak roztwory kwasu siarkowego(VI), wymaga zastosowania drogich kolektorów prądowych wykonanych z metali szlachetnych, co znacznie zwiększa koszt całego systemu (w przypadku kolektorów prądowych wykonanych z tańszych metali nieszlachetnych następuje ich korozja). Urządzenie działające w 1 M H₂SO₄, w którym jedna z elektrod wykonana została z aktywnej tkaniny węglowej, natomiast druga z aktywnej tkaniny węglowej modyfikowanej AQ (elektroda redoks), zostało zaproponowane przez Pickup et al. (*K. Kalinathan, D. P DesRoches, X. Liu, P. G. Pickup, J. Power Sources, 181 (2008) 182*). Jednakże maksymalne napięcie pracy ogniwa wynosiło tylko 1 V, co skutkuje niską energią urządzenia.

Ciekawą alternatywą dla elektrolitów wodnych są protonowe cieczki jonowe, których zakres stabilności elektrolitycznej zależy od rodzaju jonów tworzących daną ciecz jonową. Ciecze jonowe to związki chemiczne składające się z asymetrycznego kationu organicznego oraz organicznego lub nieorganicznego anionu. Arbitralnie, przyjmuje się, że temperatura topnienia tychże związków musi być niższa niż 100°C; jeżeli temperatura topnienia jest wyższa, mówimy wtedy o stopionych solach (*P. Wasserscheid, T. Welton, Ionic liquid in synthesis, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2007*). W obrębie cieczy jonowych wyróżnia się trzy główne grupy: a) aprotonowe cieczki jonowe; b) protonowe cieczki jonowe; c) cieczki jonowe zawierające w swojej strukturze jon obojnaczy. W przypadku klasycznych aprotonowych cieczy jonowych kation tworzony jest poprzez przyłączenie podstawnika alkilowego do jego atomu centralnego, natomiast kation protonowych cieczy jonowych, jak sama nazwa sugeruje, tworzony jest przez przeniesienie protonu. Ostatnia podgrupa to związki, których anion zawiera zarówno grupę protonodonorową jak i protonoakceptorową (*B. Scrosati, Nature Materials, 8 (2009) 621*). Ciecze jonowe wykazują szereg atrakcyjnych właściwości fizykochemicznych takich jak szeroki zakres temperatur, w którym występują w stanie ciekłym, wysoka stabilność termiczna, niska prężność par, niepalność, niska toksyczność, odpowiednie przewodnictwo właściwe, szerokie okno elektrochemiczne. Te właśnie

cechy sprawiły, że ciecze jonowe znalazły szereg zastosowań w elektrochemii (elektroliza, ogniwa litowe, kondensatory elektrochemiczne). Najszersze spektrum aplikacyjne znalazły aprotonowe ciecze jonowe, jednak w literaturze przedmiotu pojawiają się także doniesienia dotyczące ich protonowych odpowiedników.

Ze względu na labilny atom wodoru przy kationie protonowe ciecze jonowe badane są pod względem ich zastosowania w wysokotemperaturowych ogniwach paliwowych. W ostatnim czasie związki te zostały zaproponowane również jako elektrolit dla kondensatorów elektrochemicznych. Pierwsze testy wykonano wykorzystując układy z elektrodami wykonanymi z nanometrycznego tlenku rutenu, które w medium o charakterze protycznym ulegają odwracalnej reakcji redoks:



Badania te pokazały, podobnie jak w przypadku zastosowania jako elektrolitu kwasu siarkowego, znaczący udział reakcji faradajowskich dających tzw. pseudopojemność (D. Rochefort A.-L. Pont, *Electrochem. Comm.*, 8 (2006) 1539–1543, L. Mayrand-Provencher D. Rochefort, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 1632–1639). Jednakże tlenek rutenu jest relatywnie drogim materiałem. W związku z tym badania kontynuowano przy użyciu elektrod wykonanych ze znacznie tańszego tlenku manganu, również udowadniając udział efektów faradajowskich (D. Rochefort, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 20397–20405). Zastosowane w obu przypadkach ciecze charakteryzowały się relatywnie niskim napięciem rozkładu. Dalsze prace badawcze skupiły się na zastosowaniu cieczy zawierających w swojej strukturze stabilny elektrochemicznie anion bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy (TFSI⁻). Poprzez połączenie anionu (TFSI⁻) z kationem trietyloamoniowym, ((C₂H₅)₃NH⁺) otrzymano elektrolit pozwalający na uzyskanie napięcia KE 2-2,5 V (M. Anouti, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 8199; F. Béguin, *Electrochim. Acta.*, 108 (2013) 361; A. Balducci, *Electrochim. Acta*, 108 (2013) 226). Warto zaznaczyć, że dzięki zastosowaniu anionu (TFSI⁻) ciecz wykazuje wysoką stabilność względem elektrody węglowej spolaryzowanej dodatnio, zaś znacznie niższą względem elektrody spolaryzowanej ujemnie, gdzie oprócz ładowania PWE następuje elektrosorpcja wodoru. Jeżeli potencjał elektrody ujemnej zostanie dopasowany do właściwości elektrod i elektrolitu, proces ten jest odwracalny i pozwala na zwiększenie ładunku zmagazynowanego w KE. Przy niższych wartościach potencjału następuje wydzielanie wodoru cząsteczkowego (rekombinacja) powodujące degradację elektrolitu oraz zapychanie porów gazowymi produktami rozkładu. W praktyce oznacza to, że KE na bazie ((C₂H₅)₃NH⁺)(TFSI⁻) ma ograniczoną stabilność, zwłaszcza w porównaniu do urządzeń na bazie aprotonowych cieczy jonowych. Dlatego biorąc pod uwagę właściwości kationu, którego kwaśny proton jest mobilny oraz mając na celu poprawę charakterystyki pracy elektrody ujemnej i całego kondensatora, zaproponowaliśmy wytworzenie kondensatora hybrydowego, którego elektroda ujemna została zmodyfikowana poprzez kowalencyjne przyłączenie cząsteczek o właściwościach redoks np. zawierających w swojej strukturze elektroaktywną parę chinon/hydrochinon, zaś elektroda dodatnia została wytworzona z węgla aktywnego o wysokorozwiniętej powierzchni. Pozwala to na synergiczne zwiększenie energii KE, poprzez podniesienie pojemności całego kondensatora, oraz rozszerzenie napięcia pracy KE (w porównaniu do elektrolitów wodnych).

Istotą wynalazku jest hybrydowy kondensator elektrochemiczny z elektrodą węglową o właściwościach redoks pracujący w protonowej cieczy jonowej jako elektrolicie – w postaci bis(trifluorometylosulfonylo)imidku trietyloamoniowego, w którym oddzielone separatorem elektrody wykonane są z materiału węglowego rozwiniętej powierzchni właściwej 1000–3000 m²/g. Powierzchnia ujemnej elektrody jest zmodyfikowana kowalencyjnie przyłączonymi cząsteczkami o właściwościach redoks w postaci związków z grupy chinonów – cyklicznych nienasyconych diketonów, zaś druga elektroda jest wytworzona z niemodyfikowanego węgla aktywnego o wysokorozwiniętej powierzchni.

Dopuszcza się również korzystnie, że elektrolit protyczny będący protonową cieczą jonową zawiera <200 ppm wody.

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 2,2 V, które dla elektrod na bazie materiałów węglowych jest ograniczone w kwaśnym lub alkalicznym środowisku wodnym do 0,8 – 1,0 V,
- możliwość znacznego podniesienia pojemności kondensatora elektrochemicznego dzięki wytworzeniu kondensatora hybrydowego poprzez zastosowanie jednej elektrody o znacznie

- większej pojemności pochodzącej z reakcji redoks oraz drugiej elektrody pracującej pojemnościowo,
- zwiększenie bezpieczeństwa pracy kondensatora elektrochemicznego – ciecze jonowe są niepalne i niepalne,
 - możliwość zastosowania kolektorów prądowych wykonanych z ekonomicznie uzasadnionych materiałów takich jak aluminium, którego dodatkowym atutem jest lekkość, co przekłada się na wyższą pojemność grawimetryczną.
- Wynalazek przedstawiono w poniższych przykładach realizacji.

Przykład I

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z materiałów węglowych o wysokorozwiniętej powierzchni właściwej. Elektroda dodatnia została wykonana z sadzy (Black Pearls 2000, Cabot), o powierzchni wolnej od tlenowych grup funkcyjnych (1,2 wt. % O), której $S_{\text{BET}} = 1539 \text{ m}^2/\text{g}$, zaś elektroda ujemna z materiału spreparowanego na bazie tej samej sadzy zmodyfikowanej poprzez kowalencyjne przyłączenie cząsteczek antrachinonu. Modyfikowany materiał wytworzono w następujący sposób: 2-aminoantrachinon (375,05 mg; 1,67 mmol) rozpuszczono w acetonitrylu (400 mL). Następnie do roztworu 230 dodano azotyn *tert*-butylu (198 μL ; 1,67 mmol) i całość mieszano przez 15 minut. Po upływie tego czasu do mieszaniny dodano Black Pearls 2000 (400 mg; 33,33 mmol). Po kolejnych 15 i 30 minutach do zawiesiny ponownie dodano po 1,67 mmol azotynu *tert*-butylu. Otrzymaną mieszaninę mieszano przez 12 godzin w temperaturze pokojowej. Po upływie 12 godzin zmodyfikowany węgiel został odfiltrowany próżniowo i przemyty w aparacie Soxhleta kolejno acetonitrylem, dimetyloformamidem oraz metanolem w celu usunięcia nieprzereagowanych cząsteczek 2-aminoantrachinonu. Zmodyfikowany i oczyszczony materiał węglowy suszono pod obniżonym ciśnieniem przez 12 godzin w temperaturze 120°C. Powierzchnia właściwa otrzymanego materiału wynosiła $S_{\text{BET}} = 1107 \text{ m}^2/\text{g}$. Zmodyfikowany w ten sposób BP 2000 zawierał 5,6 wt. % AQ. Odpowiednio, BP 2000 oraz modyfikowane antrachinonem BP 2000 połączono z lepiszczem – politetrafluoroetylenem (60 wt. % zawiesina PTFE w wodzie) oraz sadzą jako dodatkiem zwiększającym przewodnictwo materiału elektrodowego. Następnie dodano do nich rozpuszczalnik, alkohol krótkołańcuchowy i przygotowano homogenną gęstwę, którą mieszano przez 12 godzin. Kolejno, rozpuszczalnik odparowano w 120°C, a przygotowane materiały poddano obróbce formując arkusze materiału elektrodowego, z którego wycięto elektrody o średnicy 9 mm. W bezwodnej atmosferze komory rękawicowej wysuszone elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym i rozdzielono separatorem z włókniny szklanej. Naczynie wypełniono elektrolitem – bis(trifluorometylosulfonylo)imidkiem trietyloamoniowym. Dla elektrod w stosunku masowym 1,5:1 BP 2000 zmodyfikowane antrachinonem: BP 2000, zastosowanych odpowiednio jako elektroda ujemna i dodatnia, uzyskano napięcie pracy równe 2,2 V oraz pojemność urządzenia 24 F/g wyrażoną na całkowitą masę materiału aktywnego dla gęstości prądu 0,04 A/g na całkowitą masę materiału aktywnego. Gęstość energii wyniosła 16 Wh/kg obliczaną dla całkowitej masy aktywnej materiału elektrodowego.

Przykład II

Kondensator elektrochemiczny został złożony w układzie dwuelektrodowym. Zastosowano elektrody węglowe w formie tabletek o średnicy 9 mm, które przygotowano mieszając w izopropanolu materiał węglowy o wysoko rozwiniętej powierzchni właściwej (85 wt. %), sadzę (5 wt. %) oraz lepiszcze (10 wt. % 60 wt. % zawiesiny politetrafluoroetyleny w wodzie) uzyskując homogenną gęstwę, z której następnie odparowano rozpuszczalnik w 120°C. Przygotowaną masę rozwałkowano tworząc arkusz materiału elektrodowego, z którego wycięto elektrody i wysuszono pod obniżonym ciśnieniem. Elektroda dodatnia zawierała komercyjny mikroporowaty węgiel aktywny (Supra 30, Norit), o powierzchni właściwej $S_{\text{BET}} = 1959 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz o bardzo niskiej zawartości tlenowych grup funkcyjnych na jego powierzchni (1,2 % O), zaś do wykonania elektrody ujemnej przygotowano modyfikowany materiał o właściwościach redoks stosując metodę tzw. *graftingu*. 2-aminoantrachinon (375,05 mg; 1,67 mmol) dodano do acetonitrylu (400 mL). Po całkowitym rozpuszczeniu 2-aminoantrachinonu do roztworu dodano azotyn *tert*-butylu (198 μL ; 1,67 mmol) i całość mieszano przez 15 minut. Następnie do mieszaniny dodano węgiel aktywny (400 mg; 33,33 mmol). Po upływie 15 i 30 minut do zawiesiny ponownie dodano każdorazowo 1,67 mmol azotynu *tert*-butylu. Otrzymaną mieszaninę mieszano przez 12 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie zmodyfikowany węgiel został odfiltrowany próżniowo i przemyty w aparacie Soxhleta kolejno acetonitrylem, dimetyloformamidem oraz metanolem w celu usunięcia nieprzereagowanych cząsteczek 2-aminoantrachinonu. Zmodyfikowany i oczyszczony materiał węglowy poddano suszeniu w suszarce próżniowej przez 12 godzin i temperaturze 120°C. Otrzymany w ten sposób materiał węglowy zawierał 7,0 wt. % AQ, a jego powierzchnia wynosiła 1217 m^2/g . W bezwodnej atmosferze komory

rękawicowej rozdzielone separatorem elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym, które następnie nasączono elektrolitem – protonową cieczą jonową (bis(trifluorometylosulfonylo)imidkiem trietyloamoniowym). Materiał węglowy modyfikowany został użyty do przygotowania elektrody ujemnej, zaś niemodyfikowany do wytworzenia elektrody dodatniej, a ich stosunek masowy: wynosił 1,95 do 1. Pozwoliło to na uzyskanie napięcia pracy cyklicznej równego 2,2 V oraz pojemności urządzenia wynoszącą 22 F/g wyrażoną na całkowitą masę materiału aktywnego dla gęstości prądu 0,03 A/g na całkowitą masę materiału aktywnego. Gęstość energii wyniosła 14,9 Wh/kg obliczaną dla całkowitej masy aktywnej materiału elektrodowego.

Przykład III

Elektrody kondensatora elektrochemicznego w formie tabletek o średnicy 9 mm wykonano z bimodalnego węgla AX 2000 (objętość mikroporów $0,78 \text{ cm}^3/\text{g}^{-1}$, objętość mezoporów $0,71 \text{ cm}^3/\text{g}^{-1}$) o wysokorozwiniętej powierzchni właściwej ($S_{\text{BET}} = 2350 \text{ m}^2/\text{g}$). Elektrode dodatnią stanowił niemodyfikowany materiał o niskiej zawartości tlenowych grup funkcyjnych (2,0 wt. % O), zaś elektrodę ujemną wykonano z tego samego materiału poddanego modyfikacji – kowalencyjnemu przyłączeniu elektroaktywnej cząsteczki antrachinonu. W celu modyfikacji węgla 2-aminoantrachinon (375,05 mg; 1,67 mmol) rozpuszczono w acetonitrylu (400 mL), a następnie do roztworu dodano azotyn *tert*-butylu (198 μL ; 1,67 mmol) i całość mieszano przez 15 minut. Po upływie tego czasu do mieszaniny dodano bimodalny węgiel (400 mg; 33,33 mmol) i całość mieszano przez kolejne 15 min. Po tym czasie do mieszaniny ponownie dodano azotyn *tert*-butylu. Czynność tę powtórzono jeszcze dwa razy po upływie 15 i 30 minut (každorazowo 1,67 mmol). Otrzymaną mieszaninę mieszano przez 12 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie zmodyfikowany węgiel został odfiltrowany pod obniżonym ciśnieniem i przemyty acetonitrylem w aparacie Soxhleta, dimetyloformamidem oraz metanolem w celu usunięcia nieprzereagowanych cząsteczek 2-aminoantrachinonu. Zmodyfikowany i oczyszczony materiał węglowy wysuszone w temperaturze 120°C pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany w ten sposób materiał węglowy miał powierzchnię właściwą $S_{\text{BET}} = 1317 \text{ m}^2/\text{g}$ i zawierał 18,9 wt. % AQ. Z materiałów aktywnych, sadzy, lepiszcza (60 wt. % zawiesiny politetrafluoroetyleny w wodzie) oraz rozpuszczalnika (izopropanolu) przygotowano homogeniczną gęstwę. Następnie przy ciągłym mieszaniu rozpuszczalnik odparowano w podwyższonej temperaturze. Otrzymany materiał poddano obróbce mechanicznej – rozwałkowano i wycięto elektrody, które następnie wysuszone w temperaturze 120°C pod obniżonym ciśnieniem. Tak przygotowane elektrody przetransportowano do komory rękawicowej wypełnionej argonem (bezwodne środowisko), gdzie umieszczono je w naczyniu elektrochemicznym oddzielając separatorem z włókniny szklanej. Naczynie elektrochemiczne wypełniono protonową cieczą jonową jako elektrolitem – bis(trifluorometylosulfonylo)imidkiem trietyloamoniowym. Tak przygotowany kondensator elektrochemiczny z elektrodami w stosunku masowym 1,5:1 – materiał węglowy modyfikowany: materiał węglowy niemodyfikowany, działającymi odpowiednio jako elektroda ujemna i dodatnia, pracował przy napięciu 2,2 V uzyskując pojemność urządzenia 38 F/g wyrażoną na całkowitą masę materiału aktywnego dla gęstości prądu 0,04 A/g na całkowitą masę materiału aktywnego. Gęstość energii wyniosła 25,4 Wh/kg obliczaną dla całkowitej masy aktywnej materiału elektrodowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Hybrydowy kondensator elektrochemiczny z elektrodą węglową o właściwościach redoks pracujący w elektrolicie protycznym, w którym oddzielone separatorem elektrody wykonane są z materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni właściwej $1000\text{--}3000 \text{ m}^2/\text{g}$, **znamienny tym**, że powierzchnia ujemnej elektrody jest zmodyfikowana kowalencyjnie przyłączonymi cząsteczkami o właściwościach redoks w postaci związków z grupy chinonów – cyklicznych nienasyconych diketonów, zaś druga elektroda jest wytworzona z niemodyfikowanego węgla aktywnego o rozwiniętej powierzchni właściwej, a elektrolit protyczny stanowi protonowa ciecz jonowa w postaci bis(trifluorometylosulfonylo)imidku trietyloamoniowego.
2. Hybrydowy kondensator elektrochemiczny według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrolit protyczny będący protonową cieczą jonową stanowiącą bis(trifluorometylosulfonylo)imidek trietyloamoniowy zawiera <200 ppm wody.