

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **239337**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428354**

(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:

22.11.2021 WUP 34/21

(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 239337 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.

Kondensatory elektrochemiczne to podstawowe urządzenia wykorzystywane do magazynowania energii, czyli do gromadzenia ładunku elektrycznego na granicy faz elektroda/elektrolit, aby w późniejszym czasie uwolnić go w przypadku potrzeby zasilania urządzeń zewnętrznych (E. Frackowiak and F. Beguin „Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications” *Wiley-VCH*, 1st edition, ISBN-13: 978-3527328833, 2013). Ponadto główną zaletą kondensatorów elektrochemicznych jest ich szybki czas reakcji, co pozwala na uzyskanie względnie wysokich wartości gęstości mocy w porównaniu do innych dostępnych urządzeń do magazynowania/konwersji energii takich jak ogniwa elektrochemiczne czy paliwowe. Najczęściej, urządzenia te składają się z dwóch polaryzowalnych elektrod. Ze względu na rozwiniętą powierzchnię właściwą węgle aktywne wypierają stosowane tlenki metali czy kompozyty tlenkowe. Ponadto elektrody te rozdziela się za pomocą półprzepuszczalnej membrany, najczęściej włókna szklanego ze względu na jego dostępność i cenę. Kolejnym głównym elementem kondensatora elektrochemicznego jest zastosowany elektrolit. Zapewnia on obecność jonów, które przyciągane do spolaryzowanej powierzchni elektrod tworzą podwójną warstwę, elektryczną (R. Kötz and M. Carlen, „Principles and applications of electrochemical capacitors” *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 15–16, pp. 2483–2498, 2000). Ze względu na obecność elektrostatycznych oddziaływań na granicy faz elektroda/elektrolit ładunek zgromadzony na powierzchni może się bardzo długo na niej utrzymywać. Podczas wyładowania kondensatora elektrochemicznego, układ powraca do nieuporządkowanego stanu, zapewniając przepływ elektronów przez zewnętrzne podłączenie.

Podstawą stworzenia kondensatorów elektrochemicznych była potrzeba zwiększenia gęstości energii magazynowanej przez konwencjonalne kondensatory. Z tego względu w tych układach stosuje się materiały o rozwiniętej powierzchni właściwej, zdolne do adsorpcji dużej ilości ładunku, jak również elektrolity wodne zdolne do pracy przy napięciu wyższym niż 1,2 V. Wynika to z równania na energię kondensatora, gdzie energia (E [J]) jest proporcjonalna do pojemności (C [F]) oraz kwadratu napięcia pracy (U [V]) zgodnie z równaniem (1).

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

Elektrolity wodne zdolne do pracy przy napięciu wyższym 1,2 V zostały opisane stosunkowo niedawno (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), a graniczna wartość napięcia zostaje coraz to bardziej przesunięta w stronę wyższych wartości. Jednakże, nawet jeżeli układ jest w stanie pracować w wysokich napięciach, bardzo często jego praca cykliczna ograniczona zostaje do zaledwie kilku cykli. Z tego względu poszukiwane są nowe rozwiązania, które pozwolą na połączanie kluczowych wymaganych parametrów pracy, takich jak: brak negatywnego wpływu na środowisko, trwała praca cykliczna, wysoka wydajność procesów ładowania i wyładowania oraz jak najwyższa wartość gęstości energii i mocy.

Z tego względu zwrócono zainteresowanie naukowe w stronę dotychczas niestosowanych w roztworach wodnych elektrolitów. Powszechnie znanym elektrolitem w ogniwach elektrochemicznych jest nadchloran litu bądź sodu, jednakże ze względu na charakterystykę pracy tych układów jego rozpuszczalnikiem są zawsze sole organiczne: węgiel propylenowy, acetylen, dimetyloformamid itp. Początkowo zaaplikowano te elektrolity w kondensatorach elektrochemicznych bez zmiany środowiska pracy (Z. Sisi, H. Hongbo, F. Shaowei, Z. Zhibin, N. Jin, L. Hong and H. Xuejie, „Electrolyte and secondary lithium battery and capacitor containing electrolyte”, CN102280664 (A) – 2011-12-14), (L. W. Cai „Electrolyte of electrochemical capacitor in double electrode layer”, CN1873866 (A) – 2006-12-06), (E. Eiji, M. Takeshi, K. Manabu, H. Kazuya „ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR”, JPH0837133 (A) – 1996-02-06). Pomimo uzyskania satysfakcjonującego okna elektrochemicznego, ze względu na niskie wartości; przewodnictwa roztworów organicznych zakłada się, że uzyskane wartości pojemności właściwej są znacznie mniejsze niż te uzyskane w roztworach wodnych. Ponadto, nie tylko samo użycie rozpuszczalnika organicznego działa szkodliwie na środowisko, ale również cała procedura przygotowania materiałów, która wymaga ekstremalnego suszenia komponentów i montowania układów w komorach rękawicowych, co znacznie zwiększa zużycie energii podczas przygotowywania układów.

Z tego względu pochyłono się nad zastosowaniem soli nadchloranów w roztworach wodnych (W. Hongyu, G. Jichao, Q. Li, „Aqueous electrolyte and super-capacitor”, CN1105280397 (A) – 2016-01-27). Niemniej jednak przedmiotem tego zgłoszenia patentowego jest roztwór wodny zdolny do pracy w niskich temperaturach, gdzie jako dodatek obniżający temperaturę krzepnięcia zastosowano glukozę, a wykorzystaną solą był nadchloran sodu. Prezentowane rozwiązanie w niniejszym patencie skupia się na wykorzystaniu wodnych soli nadchloranu litu jako efektywnych i bardzo stabilnych w pracy cyklicznej elektrolitów. Wodny roztwór nadchloranu litu charakteryzuje się znacznie wyższym (ok. 3 razy) przewodnictwem niż 1 M Li_2SO_4 (K. Fic, G. Lota, M. Meller, and E. Frąckowiak, „Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 2, pp. 5842–5850, 2012). Dlatego wykorzystano tę szczególną cechę i w niniejszym patencie połączono roztwór wodny nadchloranu litu o stężeniu 3,0 M z materiałem elektrodowym o rozwiniętej powierzchni właściwej (tj. węglem aktywnym) w celu uzyskania wysokiej wartości mocy jak również pojemności kulombowskiej (w oparciu na elektrostatyczne magazynowanie ładunku na granicy faz elektroda/elektrolit). Ponadto, ze względu na zastosowanie czystych soli i rozpuszczalnika wodnego, a nie mieszanek różnych związków w celu poprawy pracy niskotemperaturowej prezentowane rozwiązanie technologiczne jest tańsze w produkcji. Na koszt wpływa również niska cena zaproponowanego materiału węglowego, tj. węgla aktywnego. Warto również podkreślić, że roztwory nadchloranów były już badane w kondensatorach elektrochemicznych w środowisku wodnym (H. Tomiyasu, H. Shikata, K. Takao, N. Asanuma, S. Taruta, Y.-Y. Park, „An aqueous electrolyte of the widest potential window and its superior capability for capacitors”, *Scientific Reports*, vol. 7, no. 45048, pp. 1–12, 2017). Niemniej jednak badania te bazują na nasyconych roztworach o dokładnie niezdefiniowanych stężeniach. Jak wynika z obliczeń rozpuszczalności nadchloranu litu w wodzie stężenie to wynosi $>3,5$ M. Dlatego też, zaproponowane rozwiązanie technologiczne opiera się na roztworze nadchloranu litu o zdefiniowanym stężeniu w zakresie 0,1–3,5 M, które charakteryzuje się bardziej wydajną pracą w kondensatorze elektrochemicznym niż roztwory nasycone. Dodatkowo badane układy prezentowane w publikacji są asymetrycznymi układami elektrochemicznymi, które wykorzystują materiały na bazie grafitu (tylko z dodatkiem węgla aktywnego) oraz tlenków metali. Zaproponowane rozwiązanie technologiczne wykorzystuje dwie symetryczne elektrody z udziałem przynajmniej 80% wag. węgla aktywnego. Układy te mają bardzo stabilną pracę cykliczną oraz wysoką moc właściwą. Systemy prezentowane w przytoczonej publikacji charakteryzują się nieliniową krzywą stałoprądowego ładowania/wyładowania w zakresie 0–3,2 V, co wskazuje, iż układy wykorzystują nie tylko oddziaływania elektrostatyczne, ale również reakcje z przeniesień ładunku tzw. redoks (charakterystyczne dla ogniw elektrochemicznych) wynikające z obecności tlenków metali. Prezentowane rozwiązanie technologiczne charakteryzuje się głównie gromadzeniem ładunku w podwójnej warstwie elektrycznej, co jest szczególne dla kondensatorów elektrochemicznych. Ponadto, w przytoczonej publikacji kondensatory elektrochemiczne zbudowane są przy użyciu drogich separatorów, np. membrany kationowymiennej. W niniejszym wynalazku separator stanowi włókno szklane, którego zadaniem jest oddzielenie elektrod w celu uniknięcia zwarcia. Separator ten ma korzystne parametry nie zwiększające oporu w układzie, a ponadto cechuje się niską ceną.

Podsumowując świadome połączenie elektrolitu o wysokim przewodnictwie właściwym z elektrodami na bazie węgla aktywnego pozwoliło uzyskać kondensator elektrochemiczny wykazujący bardzo wysoką moc i pojemność właściwą, konkurencyjną dla innych znanych w literaturze rozwiązań.

Istotą wynalazku jest kondensator elektrochemiczny, który cechuje się zwiększonym napięciem pracy, który jest zdolny do długotrwałej pracy z bardzo wysoką wydajnością procesów adsorpcji/desorpcji jonów. Składa się z 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 nadchloran litu rozpuszczony w wodzie, o stężeniu w zakresie 0,1–3,5 M. Z tym że najbardziej korzystne jest stężenie 3,0 M. Istotnym elementem są elektrody wykonane z węgla aktywnego przy udziale przynajmniej 80% wag. węgla aktywnego.

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

- możliwość rozszerzenia napięcia pracy układu $>1,2$ V,
- możliwość uzyskania długoterminowej trwałości cyklicznej układów przy wysokim napięciu ($>1,2$ V, >5000 cykli),
- bardzo dobre zachowanie pojemności kondensatora elektrochemicznego bazującego na oddziaływaniach elektrostatycznych podczas galwanostatycznego ładowania/wyładowania

w reżimie $0,1\text{--}10\text{ A g}^{-1}$ z zachowaniem 90% wartości pojemności właściwej dla wysokiego reżimu prądowego (10 A g^{-1}) w porównaniu z $0,1\text{ A g}^{-1}$,

- wysoka odwracalność procesu ładowania/wyładowania obliczona z czasu ładowania do czasu wyładowania (>90%) przy wysokich napięciach pracy (>1,2 V),
- symetria układu sprawia, że jest to układ tani i łatwy w konstrukcji,
- zastosowanie wody jako rozpuszczalnika znacznie ułatwia montaż układu. Nie wymaga on pracy w atmosferze obojętnej, co znacznie obniża koszty finalne urządzenia,
- zastosowanie wody znacznie obniża wpływ na środowisko kondensatora elektrochemicznego,
- roztwory nadchloranów w proponowanych stężeniach umożliwiają zastosowanie stalowych kolektorów prądowych dzięki pH zbliżonemu do neutralnego, co znacznie redukuje koszty produkcji urządzenia.

Wynalazek został przedstawiony na rysunkach, gdzie fig. 1 przedstawia krzywe woltamperometrii cyklicznej (dla nadchloranu litu o stężeniu 3,0 M) zarejestrowane przy różnych prędkościach skanowania w zakresie 0–0,8V. Wykres ten ilustruje bardzo dobrą propagację ładunku nawet podczas zastosowania relatywnie wysokich prędkości przesuwu (>20 mV s^{-1}). Fig. 2 przedstawia zależność pojemności właściwej uzyskanej przy wyładowaniu kondensatora elektrochemicznego (z nadchloranem litu jako elektrolitem o stężeniu 3,0 M) różnymi gęstościami prądu (od 0,1 do 10 A g^{-1}) w zakresie 0–0,8 V. Bardzo wysoka wartość pojemności właściwej dla wysokiego reżimu prądowego (10 A g^{-1}) wskazuje, że jest to urządzenie o bardzo wysokiej gęstości mocy. Fig. 3 prezentuje zależność pojemności względnej od częstotliwości, czyli czasu ładowania/wyładowania. Co można tutaj zaobserwować, to brak zmiany jakościowej w przebiegu krzywej dla eksperymentu wykonanego przy 0 V jak i przy 0,8 V. Oznacza to, że w zakresie niskiego napięcia nie występują żadne reakcje niepożądane, tj. rozkład elektrolitu czy utlenianie materiału węglowego. Ponadto, dla 1 Hz, czyli 1 s ładowania/wyładowania układ charakteryzuje się 90% wartością pojemności właściwej, w porównaniu do procesu zachodzącego wolno (przy 100 s ładowaniu/wyładowaniu).

Wynalazek ilustruje poniższy przykład:

Przykład 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. lepszycza 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 μm . Komponenty umieszczone zostały w naczyniu elektrochemicznym, które zostało następnie napełnione elektrolitem (250 μL), który stanowi roztwór wodny nadchloranu litu, korzystnie o stężeniu 3,0 M.

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 mHz–100 kHz) oraz badaniom cykliczności. Wyniki testów zostały przedstawione na fig. 1, 2 i 3.

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 wodny roztwór nadchloranu litu o stężeniu w zakresie 0,1–3,5 M, korzystnie 3,0 M, przy czym obie elektrody wykonane są z węgla aktywnego przy udziale przynajmniej 80% wag. węgla aktywnego.

Rysunki

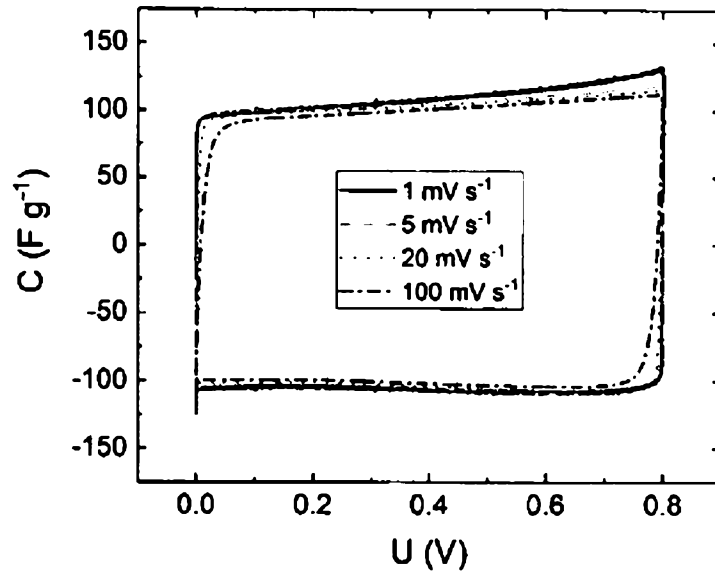


Fig.1.

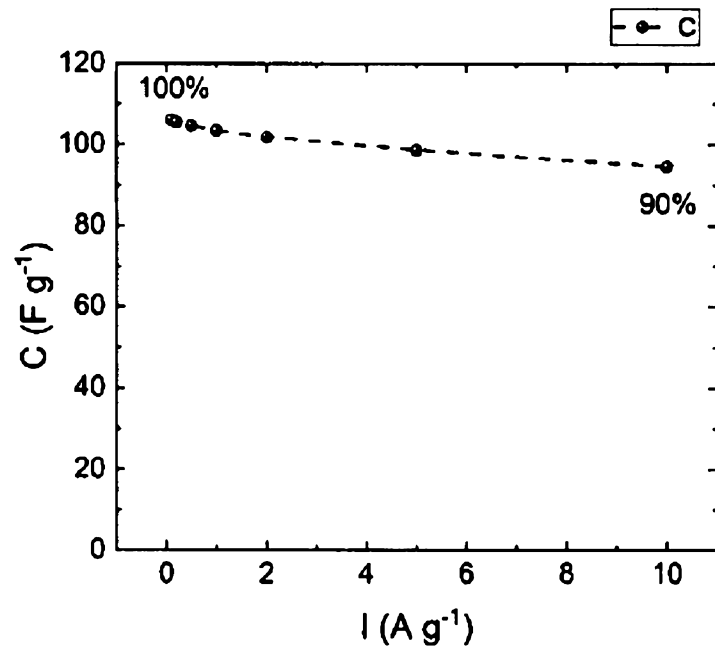
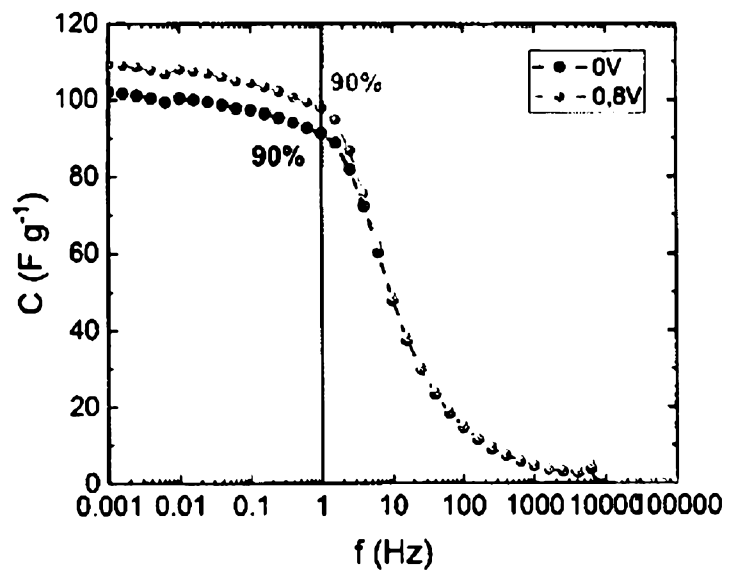


Fig.2.

*Fig.3.*