

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246396 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440516**

(22) Data zgłoszenia: **2022.03.01**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.09.04 BUP 36/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.01.20 WUP 03/2025**

(51) MKP:

H01G 9/022 (2006.01)

H01G 9/035 (2006.01)

H01G 11/62 (2013.01)

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:
ELŻBIETA FRĄCKOWIAK, Poznań, PL
SARA AZMI, Casablanca, MA
AMELIA KLIMEK, Przyranie, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Marcin Walkowiak, Dobra, PL

(54) Tytuł:

Kondensator elektrochemiczny o wysokiej trwałości cyklicznej

PL 246396 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kondensator elektrochemiczny o wysokiej trwałości cyklicznej operujący w roztworze neutralnego elektrolitu (siarczanu litu) z dodatkiem mocznika jako środka antykorozyjnego i przeciwdziałającego starzeniu kondensatora.

Kondensatory elektrochemiczne (superkondensatory) to układy gromadzące ładunek na skutek przyciągania elektrostatycznego jonów na granicy faz elektroda/elektrolit. Charakteryzują się one wysoką mocą i długą żywotnością. Są one odpowiednim źródłem energii wymaganym w krótkim czasie, np. w samolotach (Airbus A3 80), do zasilania samochodów elektrycznych i hybrydowych, windach. Kondensatory pozwalają także na odzyskiwanie energii podczas regeneracyjnego hamowania. Mogą służyć jako źródło zasilania w przenośnej elektronice. Kondensatory elektrochemiczne charakteryzują się szybkimi procesami ładowania/wyładowania rzędu sekund oraz doskonałą cyklicznością bez znacznych spadków pojemności [J.R. Miller, A. Burke "Electrochemical capacitors: Challenges and opportunities for real-world applications" *Electrochemical Society Interface* 17 (2008) 53–57]. Są one wykorzystywane przede wszystkim w zastosowaniach gdzie wymagana jest duża moc i względnie wysoka energia.

Energia właściwa superkondensatora wyrażona wzorem

$$E = \frac{1}{2} CU^2$$

gdzie C to pojemność kondensatora elektrochemicznego, a U – napięcie pracy tego urządzenia, jest kilkukrotnie mniejsza niż energia akumulatora litowo-jonowego. Stąd, prowadzone są liczne prace nad zwiększeniem energii kondensatora poprzez poprawę pojemności i zwiększenie napięcia układu [Elżbieta Frąckowiak "*Carbon materials for supercapacitor application*" *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2007) 1774–1785]. Napięcie kondensatora (U) jest determinowane stabilnością elektrochemiczną elektrolitu.

W środowisku wodnego elektrolitu (alkalicznego lub kwasowego) napięcie układu wynosi około IV. W elektrolicie o neutralnym pH, napięcie kondensatora osiąga wartości 1,6 V, natomiast w organicznym elektrolicie 2,5 V-2,7 V. Wykorzystanie materiałów elektrodowych i elektrolitów o różnej stabilności opisano przez [Krzysztof Fic, Anetta Platek, Justyna Piwek, Elżbieta Frąckowiak "*Sustainable materials for electrochemical capacitors*" *Materials Today* 21 (2018) 437–454].

Wybór elektrolitu oraz optymalnego napięcia pracy kondensatora ma duże znaczenie dla pracy cyklicznej urządzenia. Po przekroczeniu limitu napięcia obserwuje się wydzielanie ubocznych produktów gazowych co opisano przez [Minglong He, Krzysztof Fic, Elżbieta Frąckowiak, Petr Novak, Erik J. Berg "*Influence of aqueous electrolyte concentration on parasitic reactions in high-voltage electrochemical capacitors*" *Energy Storage Materials* 5 (2016) 111–115].

Podczas działania każdego źródła energii obserwujemy stopniowe starzenie się układu. Kondensatory elektrochemiczne również charakteryzują się spadkiem charakterystyk elektrycznych związanym ze starzeniem [R. German, A. Sari, P. Venet and Y. Zitouni "*Prediction of supercapacitors floating ageing with surface electrode interface-based ageing law*" *Microelectronics Reliability* 54 (2014) 1813–1817].

Degradacja kondensatora wiąże się z wydzielaniem substancji lotnych jako wynik rozkładu elektrolitu, formowaniem się grup funkcyjnych na powierzchni elektrod, tworzeniem się osadu nierozpuszczalnych soli, wzrostem oporu i korozją kolektorów prądowych. Długotrwała praca cykliczna i przekroczenie limitu napięcia kondensatora czy potencjału poszczególnych elektrod powoduje przyspieszone starzenie superkondensatora oraz korozję. Organiczne elektrolity oraz ciecz jonowe spełniają wymagania długotrwałej cykliczności aczkolwiek posiadają wiele wad. Są toksyczne, palne, drogie, wymagają inertej atmosfery podczas montażu superkondensatora.

Stąd też ideą wynalazczą jest wykorzystanie dodatku o działaniu antykorozyjnym i przeciwstarzeniowym do elektrolitu wodnego o neutralnym pH. W ten sposób kondensator operujący na bazie roztworu siarczanu litu z dodatkiem mocznika spełnia cechy ekologicznego, taniego urządzenia do magazynowania energii. Dodatek mocznika do elektrolitu nie był dotychczas wykorzystywany w kondensatorach elektrochemicznych.

Istotą wynalazku jest kondensator elektrochemiczny o wysokiej trwałości cyklicznej zawierający elektrody z materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni właściwej 100–2000 m²/g oddzielone separatorem i pracujący w elektrolicie stanowiącym roztwór siarczanu litu o stężeniu 1 mol/L. Przy czym

elektrolit zawiera dodatek mocznika o stężeniach w zakresie od 0,1 mol/L do 10 mol/L, korzystnie 2 mol/L.

Kondensator według wynalazku jest tani, ekologiczny, nie ulega korozji dzięki charakterystycznym cechom elektrolitu, umożliwiając tym samym długotrwałą pracę cykliczną kondensatora.

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

- napięcie kondensatora równe 1,6–1,8 V;
- wysoka cykliczność przy zachowaniu stabilnej pojemności podczas stałonapięciowej polaryzacji dzięki antykorozyjnemu działaniu elektrolitu (10% spadek pojemności po 250 h polaryzacji);
- bezpieczne użytkowanie ponieważ elektrolit jest nietłoty i niepalny;
- układ jest symetryczny, łatwy w konstrukcji nie wymaga atmosfery ochronnej, co niezmiernie ułatwia montaż;
- neutralne pH elektrolitu pozwala na szeroki wybór kolektorów prądowych, co znacznie redukuje koszt produkcji kondensatora.

Wynalazek w przykładzie realizacji przedstawiono na rysunku, gdzie fig. 1 pokazuje schemat ideowy kondensatora elektrochemicznego o wysokiej trwałości cyklicznej; fig. 2 pokazuje wynik badania cyklicznej woltamperometrii dla układu o składzie elektrolitu 1 mol/L Li_2SO_4 z dodatkiem mocznika 1 mol/L; fig. 3 przedstawia wykres dla galwanostatycznego ładowania/wyładowania 1 A g^{-1} w zakresie napięcia od 1,0V do 1,6V dla elektrolitów z różnymi dodatkami mocznika od 0,5 mol/L do 10 mol/L a fig. 4 pokazuje charakterystyki pracy cyklicznej i retencji pojemności dla elektrolitów z różnymi dodatkami mocznika od 0,5 mol/L do 10 mol/L.

Kondensator elektrochemiczny o wysokiej trwałości cyklicznej – co pokazano na fig. 1 – zawiera dodatnią 1 i ujemną 2 elektrodę. Przy czym elektrody 1 i 2 są wykonane z materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni właściwej 100–2000 m^2/g i oddzielone separatorem 4. Pracują one w roztworze 3 siarczanu litu 1 mol/L Li_2SO_4 z dodatkiem mocznika o stężeniach w zakresie od 0,1 mol/L do 10 mol/L, korzystnie 2 mol/L.

Przykład I

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z węgla aktywnego, którego powierzchnia właściwa wynosiła 1500 m^2/g . Tabletki o średnicy 10 mm i grubości ok. 0,2 mm uzyskano przez sprasowanie mieszaniny: 85% wag. materiału węglowego, 10% wag. środka wiążącego (PTFE) oraz 5% wag. sadzy węglowej (C65). Tak przygotowane i wysuszone elektrody nasączono elektrolitem w postaci roztworu siarczanu litu 1 mol/L Li_2SO_4 z dodatkiem mocznika od 0,5 do 10 mol/L. Elektrody rozdzielono separatorem z włókniny szklanej i umieszczono w naczyniu elektrochemicznym.

Kondensator elektrochemiczny o składzie elektrolitu 1 mol/L Li_2SO_4 z dodatkiem mocznika 1 mol/L poddano badaniom cyklicznej woltamperometrii 5 mV s^{-1} co przedstawiono na fig. 2. Kondensatory elektrochemiczne operujące z różnymi dodatkami mocznika od 0,5 mol/L do 10 mol/L poddano galwanostatycznemu ładowaniu/wyładowaniu 1 A g^{-1} w zakresie napięcia od 1,0 V do 1,6 V co przedstawiono na fig. 3. Kondensatory wykazywały wyższe pojemności dla elektrolitu z dodatkiem mocznika.

Przykład II

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z węgla aktywnego, którego powierzchnia właściwa wynosiła 1500 m^2/g . Tabletki o średnicy 10 mm i grubości ok. 0,2 mm uzyskano przez sprasowanie mieszaniny: 85% wag. materiału węglowego, 10% wag. środka wiążącego (PTFE) oraz 5% wag. sadzy węglowej (C65). Tak przygotowane i wysuszone elektrody nasączono elektrolitem w postaci roztworu siarczanu litu 1 mol/L Li_2SO_4 z dodatkiem mocznika w ilości od 0,5 do 10 mol/L. Elektrody rozdzielono separatorem z włókniny szklanej i umieszczono w naczyniu elektrochemicznym.

Kondensator elektrochemiczny poddano badaniom stałonapięciowej polaryzacji 1,6 V przy regularnej kontroli pojemności za pomocą badania galwanostatycznego 1 A g^{-1} . Układ z dodatkiem mocznika w ilości 2 mol/L charakteryzował się najlepszą długotrwałą pracą cykliczną i wysoką retencją pojemności. Charakterystyki są przedstawione na fig. 4.

Zastrzeżenie patentowe

1. Kondensator elektrochemiczny o wysokiej trwałości cyklicznej zawierający elektrody z materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni właściwej 100–2000 m²/g oddzielone separatorem i pracujący w elektrolicie stanowiącym roztwór siarczanu litu o stężeniu 1 mol/L **znamienny tym**, że elektrolit zawiera dodatek mocznika o stężeniach w zakresie od 0,1 mol/L do 10 mol/L, korzystnie 2 mol/L.

Rysunki

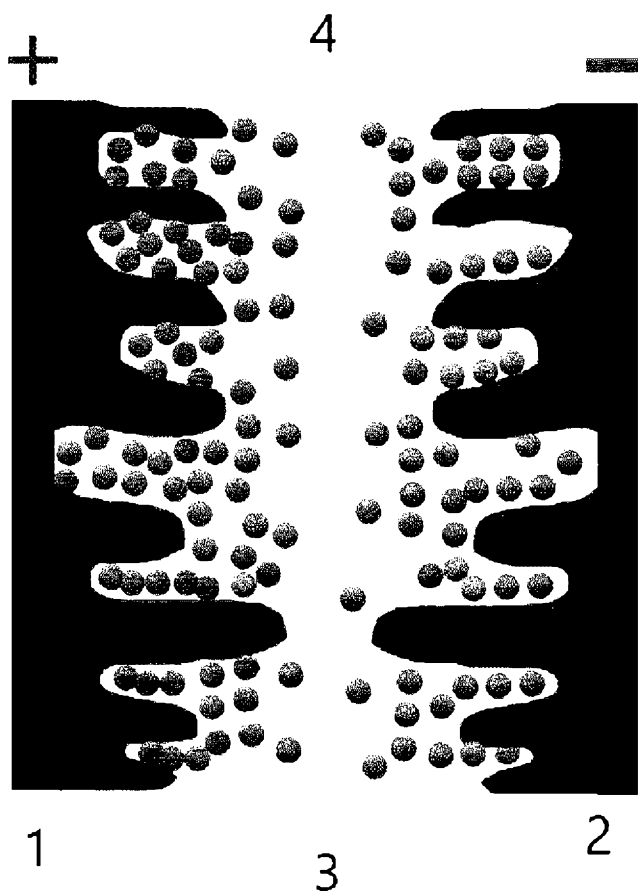


fig.1

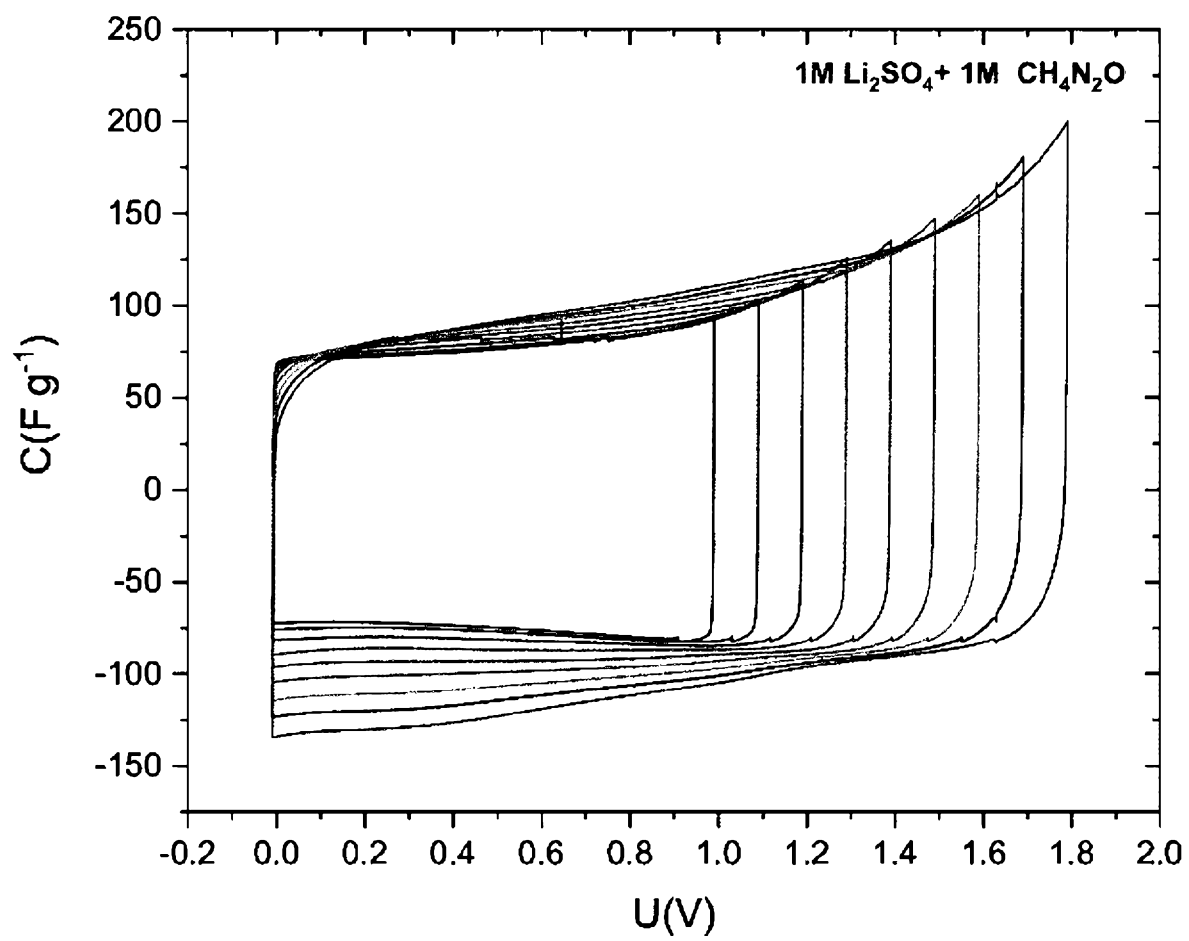


fig. 2

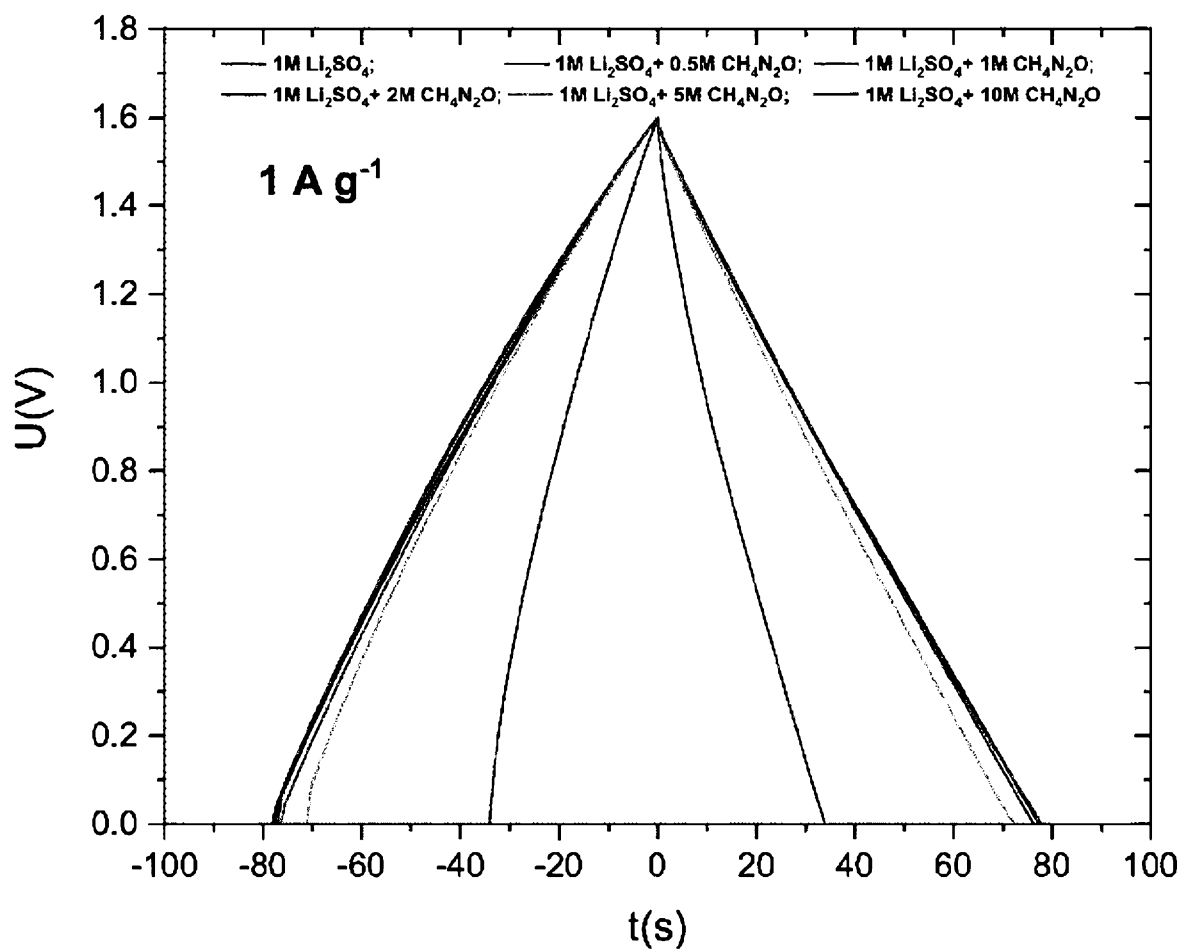


fig. 3

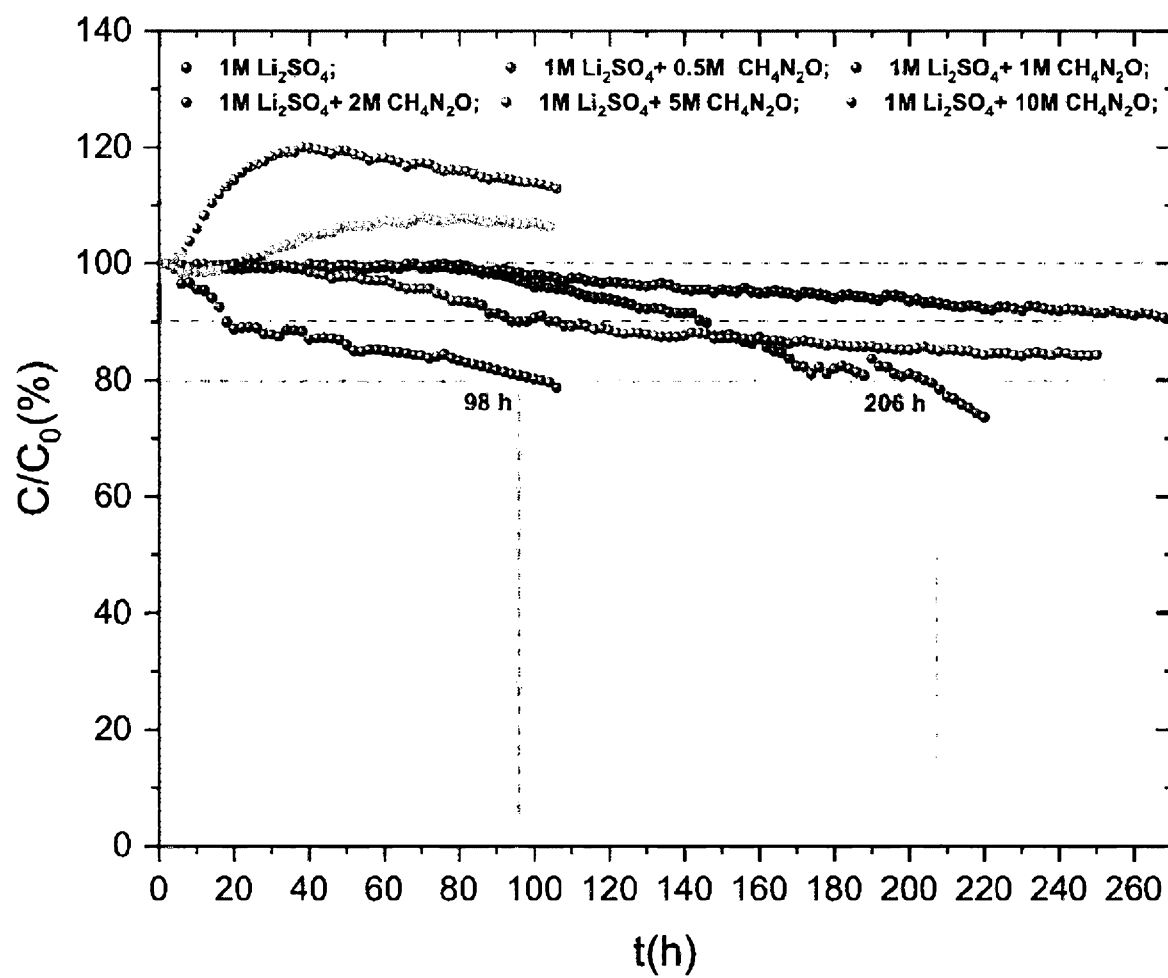


fig.4