

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **239000**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427167**

(22) Data zgłoszenia: **24.09.2018**

(51) Int.Cl.

**H01G 11/54 (2013.01)**

**H01G 9/022 (2006.01)**

**H01G 9/035 (2006.01)**

(54) **Sposób modyfikacji materiału elektrodowego kondensatora elektrochemicznego  
oraz kondensator elektrochemiczny z modyfikowanym materiałem elektrodowym**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**06.04.2020 BUP 08/20**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**25.10.2021 WUP 30/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**GRZEGORZ LOTA, Poznań, PL**

**ŁUKASZ KOLANOWSKI, Poznań, PL**

**JAROSŁAW WOJCIECHOWSKI, Kozięgłowy, PL**

**MAŁGORZATA GRAŚ, Kórnik, PL**

**PIOTR KRAWCZYK, Pałędzie, PL**

**BARTOSZ GURZĘDA, Czarnków, PL**

**PL 239000 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji materiału elektrodowego kondensatora elektrochemicznego oraz kondensator elektrochemiczny pracujący na bazie modyfikowanych elektrod węglowych mający zastosowanie do magazynowania i konwersji energii elektrycznej. Elektrody wykonane z węgla aktywnego posiadają na swej powierzchni azot w różnych ugrupowaniach, charakteryzujące się atrakcyjnymi właściwościami fizykochemicznymi.

Materiały węglowe znajdują szerokie zastosowanie ponieważ pierwiastek ten występuje w wielu odmianach alotropowych z uwagi na hybrydyzację orbitali atomów węgla ( $sp$ ,  $sp^2$  oraz  $sp^3$ ). Szeroki zakres zastosowań mają węgle aktywne, grafit i diament. Materiały węglowe stosowane są jako adsorbenty, katalizatory i ich nośniki, a także materiały elektrodowe. Biorąc pod uwagę różnorodność form materiałów węglowych (proszki, granulaty, włókna, tkaniny oraz filce) szczególną uwagę przypisuje się zastosowaniom elektrochemicznym. Szybki rozwój cywilizacji spowodował, że zaczęto poszukiwać nowoczesnych źródeł magazynowania energii. Ogromne wykorzystanie przenośnych urządzeń elektronicznych wymusił znaczący postęp w dziedzinie chemicznych źródeł prądu. Ogromne zapotrzebowanie rynku na systemy energii o dużej wydajności doprowadził do szybszego rozwoju kondensatorów elektrochemicznych. Niestety nie istnieje takie ogniwo, które charakteryzowałoby się jednocześnie dużą gęstością energii oraz mocy. Dlatego też, nieustannie prowadzone są prace badawcze mające na celu wytworzenie nowych materiałów elektrodowych zdolnych do efektywnego gromadzenia i konwersji energii elektrycznej.

Kondensatory elektrochemiczne są urządzeniami służącymi do magazynowania energii elektrycznej dzięki ładowaniu podwójnej warstwy elektrycznej. Ładowanie podwójnej warstwy elektrycznej jest procesem elektrostatycznym i polega na oddziaływaniu jonów elektrolitu z powierzchnią materiału elektrodowego. Materiał elektrodowy powinien charakteryzować się stabilnością elektrochemiczną, wysokim przewodnictwem, a także dobrze rozwiniętą i dostępną dla jonów powierzchnią. Układy te pod względem elektrycznym zdolne są do impulsowego dostarczania energii o dużej gęstości mocy. Dzięki wykorzystaniu odpowiednich materiałów elektrodowych oraz elektrolitów urządzenia te są zdolne do gromadzenia kilkaset razy więcej ładunku niż konwencjonalne kondensatory dielektryczne. Ponadto ich trwałość cykliczna może przekraczać milion cykli ładowania/wyładowania. Niestety urządzenia te charakteryzują się niskimi wartościami gęstości energii w porównaniu do ogniw elektrochemicznych. Energia kondensatora zależy od jego pojemności oraz kwadratu napięcia, dlatego konieczne jest dążenie do zaprojektowania układów charakteryzujących się wysokimi pojemnościami oraz stabilnością w szerokim zakresie napięciowym pracy układu. Wzrost pojemności może wynikać z tzw. procesów faradajowskich (pseudopojemnościowych) zachodzących na granicy faz elektroda/elektrolit. Dodatkowe reakcje redoks można wymusić poprzez odpowiednią modyfikację materiału elektrodowego. Dlatego też, prowadzone są badania mające na celu wzrost pojemności poprzez wykorzystanie procesów pseudopojemnościowych czyli reakcji przeniesienia ładunku. Procesy pseudopojemnościowe mogą wynikać z reakcji redoks zachodzących w obecności odpowiednio modyfikowanych elektrod. Korzystny efekt pseudopojemnościowy umożliwia obecność tlenków metali przejściowych (D. Belanger, T. Brousse, J.W. Long, *Electrochem. Soc. Interface* 17 (2008) 49–52; N. Yu, L. Gao, S. Zhao, Z. Wang, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3835–3841). Stosowanie tlenków metali zostało ujawnione na przykład w zgłoszeniu PL 405072, w którym wykorzystano kompozyt  $MnO_2$ /nanowłókna węglowe do budowy elektrod w asymetrycznym kondensatorze elektrochemicznym. Do budowy elektrod korzystnym jest również stosowanie polimerów przewodzących takich jak: polianilina, polipirol, politiofen oraz poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (K. Lota, V. Khomenko, E. Frackowiak, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 295–301; K.S. Ryu, K.M. Kim, N.G. Park, Y.J. Park, S.H. Chang, *J. Power Sources* 103 (2002) 305–309; G.A. Snook, P. Kao, A.S. Best, *J. Power Sources* 196 (2011) 1–12). Efekt pseudopojemnościowy może wynikać również z odpowiednio modyfikowanego elektrolitu. Przykładem może być patent PL 386352, w którym ujawniono kondensator elektrochemiczny pracujący w roztworze jodku, patent nr PL 398367, w którym kondensator elektrochemiczny pracuje w roztworach dihydroksybenzenów oraz patent PL 392370, w którym kondensator elektrochemiczny pracuje w dwóch różnych roztworach elektrolitu.

Najczęściej wykorzystywanym materiałem do budowy kondensatorów elektrochemicznych są węgle porowate o rozwiniętej powierzchni właściwej. Tego typu materiały charakteryzują się dużą dostępnością, chemiczną stabilnością, a także niskim kosztem wytwarzania. Tego typu materiały powinny charakteryzować się dobrym przewodnictwem oraz zwilżalnością, która związana jest z obecnością grup funkcyjnych. Prowadzone są zatem prace badawcze mające na celu modyfikację materiałów węglowych pod kątem ich zastosowania w kondensatorach elektrochemicznych. Jednym z ważniejszych kierunków tych badań jest wytworzenie na powierzchni węgla dodatkowych grup funkcyjnych zawierających heteroatomy, takie jak tlen, azot,

siarka bądź jod. W wyniku zachodzących dodatkowych odwracalnych reakcji redoks na granicy faz elektroda/elektrolit z udziałem wspomnianych grup funkcyjnych następuje wzrost pojemności układu (tzw. efekt pseudopojemnościowy) (F. Béguin, E. Frackowiak, *Supercapacitors. Materials, Systems and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013; G. Lota, J. Tyczkowski, P. Makowski, J. Balcerzak, K. Lota, I. Acznik, D. Peziak-Kowalska, Ł. Kolanowski, *Mater. Lett.* 18 (2016) 7216–7228). Przykładem może być zgłoszenie PL 411974, w którym ujawniono wykorzystanie procesu ozonowania do wytworzenia tlenowych grup funkcyjnych. Wprowadzenie azotu w strukturę materiału węglowego może odbywać się poprzez wygrzewanie prekursorów organicznych (poliakrylonitryl, tiomocznik) w wysokich temperaturach (G. Lota, B. Grzyb, H. Machnikowska, J. Machnikowski, E. Frackowiak, *Chem. Phys. Lett.* 404 (2005) 53–58; W. Lei, J. Guo, Z. Wu, C. Xuan, W. Xiao, D. Wang, *Sci. Bull.* 62 (2017) 1011–1017), albo poprzez reakcję chemiczną powierzchniowych grup tlenowych z amoniakiem w temperaturze 400–800°C (A. Laheäär, S. Delpoux-Ouldriane, E. Lust, F. Béguin, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A568–A575). Modyfikacja materiałów węglowych poprzez wzbogacenie w grupy funkcyjne z udziałem azotu może odbywać się również w procesie amoksydacji. Amoksydacja jest procesem równoczesnego azotowania i utleniania przy pomocy mieszaniny amoniaku i powietrza (K. Jurewicz, K. Babel, A. Ziolkowski, H. Wachowska, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1491–1498; K. Jurewicz, K. Babel, A. Ziolkowski, H. Wachowska, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 269–273). Przykład stanowi patent PL 320652, w którym ujawniono sposób wytwarzania węgla aktywnego zawierającego na swej powierzchni azot w wyniku reakcji amoksydacji w temperaturze 150–400°C.

Istotą niniejszego wynalazku jest sposób modyfikacji materiału elektrodowego kondensatora elektrochemicznego na bazie ozonowanych materiałów węglowych modyfikowanych azotem za pomocą reakcji z amoniakiem. Nowatorskim podejściem jest wykorzystanie ozonu jako czynnik umożliwiający wprowadzenie azotu do struktury materiału węglowego w wyniku reakcji z amoniakiem w temperaturze 25°C. Wprowadzenie w strukturę materiału węglowego azotowych grup funkcyjnych odbywa się poprzez ozonowanie materiału o rozwiniętej powierzchni właściwej 10–3000 m<sup>2</sup>/g, a następnie reakcji z wodnym roztworem 25% amoniaku w czasie 1–120 min, korzystnie 60 min w temperaturze 25°C. Proces wbudowywania się azotu w strukturę materiału węglowego polega na reakcji amoniaku z powierzchniowymi grupami tlenowymi powstałymi w wyniku ozonowania, a także ozonu (obecnego w porach materiału węglowego po procesie ozonowania) z amoniakiem tworząc reaktywne formy azotu (tlenek azotu) zdolne do powierzchniowej modyfikacji materiału.

Korzystnym jest gdy proces ozonowania prowadzi się w czasie 15–240 min.

Korzystnym jest również, że materiałem węglowym jest węgiel aktywny, warstwy grafenowe lub poligrafenowe nanorurki węglowe albo nanostrukturalny węgiel amorficzny.

Istotą wynalazku jest także kondensator elektrochemiczny pracujący w roztworze wodnym, organicznym bądź cieczy jonowej, charakteryzujący się tym, że dowolna elektroda zawiera materiał modyfikowany według zastrz. 1.

Dzięki zastosowaniu powyższego rozwiązania uzyskano następujące efekty techniczno-użytkowe:

- otrzymano elektrody węglowe o zawartości 1–3 wt% azotu w temperaturze 25°C
- kondensator elektrochemiczny pracujący na bazie otrzymanych elektrod charakteryzuje się wysoką wydajnością elektryczną i pracą cykliczną (rzędu 5000 cykli ładowania/wyładowania bez degradacji materiału)
- możliwość zastosowania tego samego materiału dla obu elektrod (możliwość pracy w układzie symetrycznym, co znacznie obniża koszty produkcji)
- technologia otrzymywania materiałów jest tania i ekologiczna, nie wymaga użycia specjalnych warunków ochronnych, a także nie wprowadza metali i tlenków metali ciężkich
- układ może być obciążany, dużymi wartościami prądu (do 20 A g<sup>-1</sup>)

#### PRZYKŁAD 1

Przykład przedstawia korzystny wpływ modyfikacji handlowo dostępnego materiału węglowego ozonem, a następnie amoniakiem na pojemnościowe charakterystyki kondensatora, w którym jako elektrolit zastosowano 1M kwas siarkowy (VI).

Do szklanego reaktora wprowadzono materiał węglowy w ilości 2 g. Proces ozonowania węgla aktywnego prowadzono w warunkach dynamicznych przepuszczając gazowy ozon przez złożone utworzone przez modyfikowany materiał węglowy. Kontrolowana prędkość przepływu ozonu, odpowiadająca ozonowaniu 1 g węgla aktywnego wynosiła 0,45 dm<sup>3</sup>/min. Proces prowadzony był przez 120 min. w temperaturze pokojowej. Źródłem ozonu był ozonator zasilany sprężonym powietrzem. Następnie ozonowany materiał węglowy poddaje się reakcji z wodnym roztworem 25% amoniaku w czasie 60 min.

Następnie wytworzono elektrody w kształcie tabletek o masie ok. 10 mg i geometrycznej powierzchni 0,8 cm<sup>2</sup>. Elektrody kondensatora składały się z 85% wag. węgla, 10% wag. materiału wiążącego oraz 5% wag. sadzy acetylenowej.

Badania elektrochemiczne przeprowadzono w systemie dwuelektrodowym, w 1M kwasie siarkowym (VI). Parametry pracy kondensatora wyznaczono przy użyciu następujących metod: woltamperometrii cyklicznej (1 – 100 mV/s), galwanostatycznego ładowania/wyładowania (100 mA/g – 10 A/g) oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (1 mHz – 100 kHz). Wartości pojemności [F/g] dla materiału węglowego niemodyfikowanego i modyfikowanego przedstawiono w tabeli 1.

#### PRZYKŁAD 2

Przykład przedstawia korzystny wpływ modyfikacji handlowo dostępnego materiału węglowego ozonem, a następnie amoniakiem na pojemnościowe charakterystyki kondensatora, w którym jako elektrolit zastosowano 6M wodorotlenek potasu.

Do szklanego reaktora wprowadzono materiał węglowy w ilości 2 g. Proces ozonowania węgla aktywnego prowadzono w warunkach dynamicznych przepuszczając gazowy ozon przez złożę utworzone przez modyfikowany materiał węglowy. Kontrolowana prędkość przepływu ozonu, odpowiadająca ozonowaniu 1 g węgla aktywnego wynosiła 0,45 dm<sup>3</sup>/min. Proces prowadzony był przez 120 min. w temperaturze pokojowej. Źródłem ozonu był ozonator zasilany sprężonym powietrzem. Następnie ozonowany materiał węglowy poddaje się reakcji z wodnym roztworem 25% amoniaku w czasie 60 min.

Następnie wytworzono elektrody w kształcie tabletek o masie ok. 10 mg i geometrycznej powierzchni 0,8 cm<sup>2</sup>. Elektrody kondensatora składały się z 85% wag. węgla, 10% wag. materiału wiążącego oraz 5% wag. sadzy acetylenowej.

Badania elektrochemiczne przeprowadzono w systemie dwuelektrodowym, w 6M wodorotlenku sodu. Parametry pracy kondensatora wyznaczono przy użyciu następujących metod: woltamperometrii cyklicznej (1 – 100 mV/s), galwanostatycznego ładowania/wyładowania (100 mA/g – 10 A/g) oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (1 mHz – 100 kHz). Wartości pojemności [F/g] dla materiału węglowego niemodyfikowanego i modyfikowanego przedstawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1. Zestawienie wartości pojemności kondensatora w [F/g]

Materiał węglowy	Metoda	Kondensator działający w 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kondensator działający w 6M KOH
Niemodyfikowany	woltamperometria cykliczna (10mV/s)	91	79
	galwanostatyczne ładowanie/wyładowanie (0,5A/g)	91	81
	elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (1mHz)	97	92
Modyfikowany ozonem w temperaturze pokojowej (120 min), a następnie amoniakiem (60 min)	woltamperometria cykliczna (10mV/s)	135	113
	galwanostatyczne ładowanie/wyładowanie (0,5A/g)	140	121
	elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (1mHz)	154	140

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób modyfikacji materiału elektrodowego kondensatora elektrochemicznego, **znamienny tym**, że materiał węglowy korzystnie węgiel aktywny, warstwy grafenowe lub poligrafenowe, nanorurki węglowe, nanostrukturalny węgiel amorficzny o rozwiniętej powierzchni właściwej 10–3000 m<sup>2</sup>/g poddaje się ozonowaniu a następnie reakcji z wodnym roztworem 25% amoniaku w temperaturze 25°C i czasie 1–120 min, korzystnie 60 min.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces ozonowania materiałów węglowych przeprowadza się w czasie 15–240 min.
3. Kondensator elektrochemiczny pracujący w roztworze wodnym, organicznym bądź cieczy jonowej, **znamienny tym**, że dowolna elektroda zawiera materiał modyfikowany według zastrz. 1.