

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238544**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426530**

(22) Data zgłoszenia: **01.08.2018**

(51) Int.Cl.

H01G 11/54 (2013.01)

H01G 9/022 (2006.01)

H01G 9/035 (2006.01)

(54)

Kondensator elektrochemiczny z elektrolitem stałym

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

10.02.2020 BUP 04/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

06.09.2021 WUP 23/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JAKUB MENZEL, Poznań, PL

KRZYSZTOF FIC, Poznań, PL

ELŻBIETA FRĄCKOWIAK, Poznań, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Marcin Walkowiak

PL 238544 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kondensator elektrochemiczny (KE) z elektrolitem stałym w postaci żelu. Kondensator taki ma zastosowanie jako urządzenie do magazynowania energii.

Kondensator elektrochemiczny jest urządzeniem wykorzystującym efekt szybkiego ładowania/wyładowania podwójnej warstwy elektrycznej (PWE) na granicy faz elektroda/elektrolit. Zaletami KE są duża gęstość mocy oraz długa żywotność, nawet do 1 000 0000 cykli ładowania/wyładowania. KE zbudowany jest z dwóch elektrod o rozwiniętej powierzchni właściwej, rozdzielonych separatorem oraz zanurzonych w roztworze elektrolitu. Zależność pojemności (wyrażonej w faradach) od powierzchni elektrody kondensatora opisuje poniższy wzór:

$$C = \frac{\epsilon S}{d}$$

gdzie C oznacza pojemność (F), ϵ – stałą dielektryczną (F/m), S – powierzchnię na granicy faz elektroda elektrolit (m^2), d – grubość podwójnej warstwy elektrycznej (m).

Obecnie najczęściej wykorzystywanym materiałem elektrodowym jest węgiel aktywny o rozwiniętej powierzchni właściwej (500 – 2500 m^2/g) (F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, *Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors*, *Advanced Materials*, 26 (2014) 2219–2251; Y. Gogotsi, *Not just graphene: The wonderful world of carbon and related nanomaterials*, *MRS Bulletin*, 40 (2015) 1110–1120). Popularyzacja węgla aktywnego jako materiału elektrodowego wynika z jego dostępności oraz niskiego kosztu pozyskania. Pierwsze patenty opisujące kondensatory elektrochemiczne wykorzystujące węgiel aktywny jako materiał elektrodowy powstały w roku 1957 (Becker, *General Electric Co. Patent no. US2800616A*). Urządzenia tego typu znalazły zastosowanie w samochodach hybrydowych i elektrycznych, układach do odzyskiwania energii kinetycznej oraz systemach bezpieczeństwa (A. Burke, *Ultracapacitors: why, how, and where is the technology*, *Journal of Power Sources*, 91 (2000) 37–50; A. Burke, *R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors*, *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 1083–1091; J.R. Miller, A.F. Burke, *Electrochemical capacitors: Challenges and opportunities for real-world applications*, *Electrochem. Soc. In*, 17 (2008) 53–57).

Kondensatory elektrochemiczne można podzielić ze względu na zastosowany w nich elektrolit. Obecnie w komercyjnych układach stosuje się wodne lub organiczne roztwory soli. Dobór rozpuszczalnika ma kluczowe znaczenie dla energii kondensatora, opisanej wzorem:

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

w którym E – oznacza energię KE (J), C – pojemność KE (F), U – maksymalne napięcie pracy (V). Elektrolity organiczne pozwalają na pracę KE w szerokim zakresie napięć (2,5 – 2,8 V), w następstwie czego takie urządzenie charakteryzuje się wysoką energią. Jednakże takie rozwiązania mają ograniczone bezpieczeństwo stosowania ze względu na wysoką toksyczność zarówno rozpuszczalnika jak i soli a także lotność oraz łatwopalność zastosowanych rozpuszczalników. Innym, uzasadnionym zarówno ekonomicznie jak i ekologicznie rozwiązaniem jest stosowanie wodnych roztworów kwasów, wodorotlenków i soli jako elektrolitów; są one znacznie tańsze oraz bezpieczniejsze dla środowiska niż elektrolity organiczne (Q. Gao, L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, *Exploring the large voltage range of carbon/carbon super capacitors in aqueous lithium sulfate electrolyte*; *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 9611–9611; K. Fic, E. Frackowiak, F. Béguin, *Unusual energy enhancement in carbon-based electrochemical capacitors*, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 24213–24213). Dodatkowo różnorodność oraz wysoka rozpuszczalność wielu soli w wodzie pozwala na przygotowanie stężonych elektrolitów charakteryzujących się wysokim przewodnictwem, co pozwala na osiągnięcie wysokich gęstości mocy (F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, *Carbons and electrolytes for advanced super capacitors*, *Advanced Materials*, 26 (2014) 2219–2251).

Stosowanie ciekłych roztworów jako elektrolitów niesie ze sobą niebezpieczeństwo wycieku elektrolitu na skutek zniszczenia obudowy KE. Może to prowadzić do tzw. zwarcia oraz zniszczenia urządzenia, w którym zastosowano KE jako źródło mocy. Aby zapobiec uszkodzeniom powstałym wskutek niekontrolowanych wycieków, stosowane są stałe elektrolity w postaci żeli lub hydrożeli. W KE zawierających elektrolity, których rozpuszczalnikiem jest woda, literatura przedstawia rozwiązania na bazie:

- alkoholu poliwinylowego (PVA) (A. Qian, K. Zhuo, P. Karthick Kannan, C.-H. Chung, *Neutral pH Gel Electrolytes for V₂O₅·0.5H₂O – Based Energy Storage Devices*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 34455–34463; Y. Guo, K. Zheng, P. Wan, *A Flexible Stretchable Hydrogel Electrolyte for Healable All-in-One Configured Supercapacitors*, *Small*. 14 (2018) 1704497; C. Meng, C. Liu, L. Chen, C. Hu, S. Fan, *Highly flexible and all-solid-state paperlike polymer supercapacitors*, *Nano Lett.* 10 (2010) 4025–4031)
- alginianu (S. Wei, G. Qu, G. Luo, Y. Huang, H. Zhang, X. Zhou, L. Wang, Z. Liu, T. Kong, *Scalable and Automated Fabrication of Conductive Tough-Hydrogel Microfibers with Ultrastretchability, 3D Printability, and Stress Sensitivity*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 11204–11212).

Jako środek wiążący elektrolit stosowano również agar. Agar jest biologicznym czynnikiem żelującym pozyskiwanym z wodorostów. Jego głównymi składnikami są agarozą oraz agaropektyną. Agar rozpuszcza się w wodzie w temperaturze powyżej 90°C, a stopiony zestala się w temperaturze 35°C – 45°C. Hydrożele otrzymane z agaru charakteryzują się strukturą porowatą (pory o rozmiarach 400 – 500 nm) oraz wysoką elastycznością (V. Normand, D. Lootens, E. Amici, K. Plucknett, P. Aymard, *New Insight into Agarose Gel Mechanical Properties*, *Biomacromolecules* 1 (2000) 730–738). Podczas żelowania agaru dochodzi do sieciowania oraz samoorganizacji jonów, głównie poprzez wiązania wodorowe. Dzięki wysokiej zawartości wody (ponad 90%) oraz połączonej strukturze porowatej, hydrożele agarowe zapewniają wysoką mobilność jonów (H. Koo, S. Chang, J. Slocik, R. Naik, O. Velev, *Aqueous soft matter based photovoltaic devices* *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 72–79). Powyższe właściwości agaru sprawiają, że jest on obiecującym środkiem do zastosowania w kondensatorach elektrochemicznych.

Literatura przedstawia kondensatory elektrochemiczne, w których zastosowano elektrolity stałe zawierające agar, w których rozpuszczono sole chlorków jako nośniki ładunku. (W.G. Moon, G.P. Kim, M. Lee, H.D. Song, J. Yi, *A biodegradable gel electrolyte for use in high-performance flexible super capacitors*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 3503–3511; R.K. Pal, S.C. Kundu, V.K. Yadavalli, *Fabrication of Flexible, Fully Organic, Degradable Energy Storage Devices Using Silk Proteins*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 9620–9628). Jednakże niski potencjał wydzielenia chloru, powoduje ograniczenie maksymalnego napięcia pracy końcowego urządzenia. Kondensatory elektrochemiczne przedstawione przez autorów powyższych publikacji charakteryzowały się odpowiednio napięciami pracy 0,8 V i 0,5 – 1 V. Dodatkowo przedstawiony w literaturze kondensator z elektrodami wykonanymi z węgla aktywnego charakteryzuje się wysokim oporem wewnętrznym, ok. 200 Ω.

Podczas prowadzonych prac badawczych wykazano, że użycie wodnego roztworu siarczanu (VI) potasu (K₂SO₄) o stężeniu 0,5 mol/L jako nośnika ładunku i medium stanowiącego rozpuszczalnik dla agaru przynosi wyjątkowe korzyści. Zastosowanie roztworu siarczanu pozwala znacząco zwiększyć maksymalne napięcie pracy kondensatora elektrochemicznego do 1,6 V. Dodatkowo, kondensator skonstruowany wg prezentowanego rozwiązania charakteryzuje się oporem na poziomie 2 – 10 Ω, w zależności od zawartości agaru. W stanie techniki nie odnaleziono rozwiązań wykorzystującego roztwór soli siarczanu rozpuszczonej w elektrolicie zawierającym agar jako elektrolit dla urządzeń do magazynowania energii.

Istotą wynalazku jest kondensator elektrochemiczny zbudowany z dwóch elektrod wykonanych z materiału węglowego o wysoko rozwiniętej powierzchni właściwej rzędu (2000 m²/g), oddzielonych separatorem i zanurzonych w elektrolicie, który stanowi roztwór siarczanu potasu K₂SO₄, korzystnie o stężeniu 0,5 mol/L. Zawartość agaru w mieszaninie elektrolitu zawiera się w przedziale 1% – 5% wag. agaru, korzystnie 2,5% wag.

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

- możliwość rozszerzenia napięcia pracy KE do 1,6 V ograniczonego w środowisku wodnym do 1,23 V,
- możliwość uzyskania bardzo wysokiej wydajności energetycznej (88% przy napięciu pracy kondensatora 1,6 V) i stabilności cyklicznej (10 tys. cykli ładowania/wyładowania bez znacznego spadku pojemności oraz wydajności),
- obniżenie kosztów wytwarzania poprzez zastosowanie kolektorów wykonanych ze stali nierdzewnej,
- zwiększenie bezpieczeństwa użytkowania urządzenia w przypadku uszkodzenia obudowy kondensatora (brak wycieku elektrolitu),
- niski koszt oraz znikoma toksyczność przygotowania elektrolitu.

Zastosowanie elektrolitu stałego w zaproponowanej postaci pozwoliło na podniesienie napięcia pracy cyklicznej kondensatora do 1,6 V. Elektrolit w postaci stałej również poprawił wydajność procesu ładowania/wyładowania do poziomu 88% przy napięciu 1,6 V. Po 10 tys. cykli ładowania/wyładowania wydajność energii wynosiła wciąż ponad 80%.

Wynalazek przedstawiono w poniższych przykładach realizacji.

Przykład I

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z aktywowanej tkaniny węglowej o rozwiniętej powierzchni. Przed wycięciem elektrod materiał węglowy został wygrzany przez 3 h w temperaturze 400°C w atmosferze ochronnej azotu. Następnie z otrzymanego materiału wycięto elektrody, które nasączono elektrolitem, który stanowił 0,5 mol/L wodny roztwór siarczanu (VI) potasu K_2SO_4 z agarem (zawartość agaru stanowiła 1%_{wag}). Eksperyment prowadzono w temperaturze 24°C. Napięcie cyklicznej pracy kondensatora wynosiło 1,6 V a pojemność 93 F/g dla gęstości prądu 1 A/g. Energia właściwa wynosiła 8,3 Wh/kg, wydajność energii 84%.

Przykład II

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z aktywowanej tkaniny węglowej o rozwiniętej powierzchni. Przed wycięciem elektrod materiał węglowy został wygrzany przez 3 h w temperaturze 400°C w atmosferze ochronnej azotu. Następnie z otrzymanego materiału wycięto elektrody, które nasączono elektrolitem, który stanowił 0,5 mol/L wodny roztwór siarczanu (VI) potasu K_2SO_4 z agarem (zawartość agaru stanowiła 2,5%_{wag}). Eksperyment prowadzono w temperaturze 24°C. Napięcie cyklicznej pracy kondensatora wynosiło 1,6 V a pojemność 101 F/g dla gęstości prądu 1 A/g. Energia właściwa wynosiła 9 Wh/kg, wydajność energii 88%.

Przykład III

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z aktywowanej tkaniny węglowej o rozwiniętej powierzchni. Przed wycięciem elektrod materiał węglowy został wygrzany przez 3 h w temperaturze 400°C w atmosferze ochronnej azotu. Następnie z otrzymanego materiału wycięto elektrody, które nasączono elektrolitem, który stanowił 0,5 mol/L wodny roztwór siarczanu (VI) potasu K_2SO_4 z agarem (zawartość agaru stanowiła 5%). Eksperyment prowadzono w temperaturze 24°C. Napięcie cyklicznej pracy kondensatora wynosiło 1,6 V a pojemność 102 F/g dla gęstości prądu 1 A/g. Energia właściwa wynosiła 9,13 Wh/kg, wydajność energii 84%.

Zastrzeżenie patentowe

1. Kondensator elektrochemiczny z elektrolitem stałym zbudowany z dwóch elektrod wykonanych z materiału węglowego o wysoko rozwiniętej powierzchni właściwej, oddzielonych separatorem i zanurzonych w elektrolicie z dodatkiem agaru, **znamienny tym**, że elektrolit stanowi roztwór siarczanu potasu K_2SO_4 , korzystnie o stężeniu 0,5 mol/L z dodatkiem agaru przy czym zawartość agaru w elektrolicie zawiera się w przedziale 1% – 5% wag. agaru, korzystnie 2,5% wag.