

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **238543**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **425071**

(22) Data zgłoszenia: **28.03.2018**

(51) Int.Cl.

H01G 11/54 (2013.01)

H01G 9/022 (2006.01)

H01G 9/035 (2006.01)

(54)

Hybrydowy układ elektrochemiczny

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

07.10.2019 BUP 21/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

06.09.2021 WUP 23/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

KRZYSZTOF FIC, Poznań, PL

BARBARA GÓRSKA, Świebodzin, PL

PAULINA BUJEWSKA, Piechcin, PL

ELŻBIETA FRĄCKOWIAK, Poznań, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Marcin Walkowiak

PL 238543 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest hybrydowy układ elektrochemiczny mający zastosowanie jako urządzenie do magazynowania energii.

Kondensatory elektrochemiczne (KE) to wysoko-pojemnościowe urządzenia do magazynowania energii elektrycznej. Energia w KE może być gromadzona głównie poprzez:

- elektrostatyczną akumulację ładunku w podwójnej warstwie elektrycznej (PWE), która formuje się na granicy faz elektroda/elektrolit; po odłączeniu źródła napięcia zakumulowane jony są utrzymywane w PWE siłami przyciągania elektrostatycznego,
- zjawisko pseudopojemności, wykorzystujące szybkie i odwracalne reakcje faradajowskie.

Kondensatory elektrochemiczne charakteryzują się dużymi wartościami pojemności, dużą gęstością mocy, co pozwala na zapewnienie ich szybkiego ładowania/wyładowania, oraz znakomitą trwałością cykliczną (nawet do 1 000 000 cykli). Dodatkową zaletą tych urządzeń jest ich prosta konstrukcja: dwie elektrody oddzielone od siebie izolującą elektrycznie membraną, pozwalającą na przepływ jonów, zanurzone są w elektrolicie (wodnym, organicznym lub w cieczy jonowej). W przypadku zastosowania elektrolitów wodnych montaż układu jest zdecydowanie prostszy, gdyż nie wymaga pracy w atmosferze ochronnej, tzn. pozbawionej wilgoci i tlenu.

Pojemność kondensatora elektrochemicznego (C) – ilość ładunku zakumulowanego w zadanym przedziale potencjału (wyrażoną w Faradach) można opisać za pomocą równania:

$$C = \frac{\varepsilon S}{d},$$

w którym ε oznacza stałą dielektryczną, S – powierzchnię na granicy faz elektroda/elektrolit oraz d – grubość PWE. Zatem w celu uzyskania wyższej pojemności kondensatora elektrochemicznego korzystnym jest zastosowanie elektrod o dużej wartości powierzchni właściwej (która przekłada się na elektrochemicznie aktywną powierzchnię adsorpcji jonów, biorącą udział w tworzeniu PWE).

Najczęściej stosowanymi materiałami elektrodowymi są węgle aktywne. Ich charakterystyczną cechą jest rozwinięta powierzchnia właściwa (500 – 2500 m²/g). Są one również łatwo dostępne w relatywnie niskiej cenie. Dzięki odpowiedniemu doborowi materiału elektrodowego do elektrolitu (biorąc pod uwagę wielkość porów oraz ich rozmieszczenie, a także obecność różnych grup funkcyjnych) można uzyskać pojemności rzędu: 100 – 300 F/g w zależności od zastosowanego elektrolitu (wodnego, organicznego lub cieczy jonowej). Zwiększanie pojemności KE poprzez zastosowanie materiałów o wyższej wartości powierzchni właściwej jest ograniczone, ze względu na obecność coraz większej ilości mikroporów (porów o średnicach mniejszych niż 2 nm) w materiale elektrodowym, które są niedostępne dla jonów, zatem nie mogą być w pełni wykorzystane.

Dzięki zwiększonej pojemności układu (C) uzyskuje się jego większą energię właściwą (E):

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

Z powyższego równania wynika również, że istotnym parametrem w zwiększaniu energii właściwej KE jest napięcie pracy układu (U). Dzięki elektrolitom organicznym, pracującym w szerokim zakresie napięć (2,5 – 2,8 V) uzyskuje się wysokie wartości energii. Jednakże bezpieczeństwo stosowania takich KE jest ograniczone, ze względu na stosowane rozpuszczalniki organiczne, które są lotne, toksyczne i łatwopalne. Zdecydowanie bezpieczniejsze jak i tańsze są elektrolity wodne – roztwory kwasów, wodorotlenków i soli. Dodatkową zaletą elektrolitów wodnych jest duże stężenie jonów, które powoduje wysokie przewodnictwo, co z kolei przekłada się na osiąganie wysokich gęstości mocy KE. Ich najczęściej wymienianą wadą jest napięcie pracy – niższe niż w przypadku elektrolitów organicznych, co wynika z teoretycznej wartości napięcia rozkładu wody (1,23 V). Dla KE na bazie elektrolitów kwasowych i zasadowych przy zastosowaniu węgla aktywnego jako materiału elektrodowego maksymalne napięcie pracy wynosi 0,7 – 0,8 V. Dla neutralnych soli siarczanowych metali alkalicznych udało się uzyskać zdecydowanie wyższe wartości napięcia: 1,6 – 2,0 V (*F.Beguin, V.Presser, A.Balducci, E.Frąckowiak, Adv. Mater., 26 (2014) 2219/2251*).

Wykorzystanie wspomnianych wcześniej efektów pseudopojemnościowych jest popularnym sposobem zwiększenia pojemności kondensatorów elektrochemicznych. Mogą one pochodzić z reakcji

redoks pomiędzy elektroaktywną grupą funkcyjną materiału węglowego (przykładowo para redoks chinon-hydrochinon; *E.Raymundo-Piñero, F.Leroux, F.Béguin, Adv. Mater.*, 18 (2006) 1877–1882) lub też z elektrolitów charakteryzujących się właściwościami pseudopojemnościowymi, np. halogenków metali alkalicznych takich jak KI (*E.Frąckowiak, M.Meller, J.Menzel, D. Gastol, K. Fic, Faraday Discuss.* 172 (2014) 179–198) oraz KBr (*Q. Li, M.Haque, V.Kuzmenko, N.Ramani, P.Lundgren, A.D.Smith, P.Enoksson, J.Power Sources*, 348 (2017) 219–228) czy też pseudohalogenków – roztworów rodaków metali alkalicznych lub rodanku amonu co jest znane w stanie techniki z opisu patentowego P.414196. Dla kondensatorów elektrochemicznych pracujących z elektrolitem na bazie wodnych roztworów jodków zauważono, że elektrochemiczna charakterystyka tych układów zależy również od zastosowanych kolektorów prądowych. W przypadku zastosowania złotych kolektorów prądowych dochodzi do reakcji pomiędzy złotem a anionami jodkowymi – powstają trwałe kompleksy, które z kolei powodują korozję kolektorów prądowych (*G.Lota, E.Frąckowiak, Electrochem. Commun.* 11 (2009) 87–90). Zjawisko formowania kompleksów złota z anionami jodkowymi, a także tiocyjanianowymi jest wykorzystywane również w hydrometalurgii do ługowania złota. Jednakże nie znaleziono źródeł literaturowych wskazujących na zastosowanie nanocząstek złota jako składnika elektrolitu w celu poprawy parametrów pracy hybrydowych układów elektrochemicznych. Poprzez dodatek nanocząstek złota do układu polepszeniu uległy wartości energii oraz mocy, a także wydajność jego pracy.

Istotą wynalazku jest hybrydowy układ elektrochemiczny pracujący w elektrolicie wodnym, którego oddzielone separatorem elektrody wykonane są z materiału węglowego o wysoko rozwiniętej powierzchni właściwej (rzędu 2000 m²/g), charakteryzujący się tym, że elektrolit o właściwościach redoks stanowi wodny roztwór zawierający anion tiocyjanianowy (rodankowy) z dodatkiem nanocząstek złota, korzystnie o stężeniu w zakresie od 7,9·10⁻¹¹ do 4,0·10⁻⁹ mol/L.

Wyjątkowo korzystnym jest kiedy wodny roztwór zawierający anion tiocyjanianowy (rodankowy) stanowi wodny roztwór rodanku potasu o korzystnym o stężeniu 7 mol/L.

Hybrydowy układ elektrochemiczny znajduje zastosowanie jako urządzenie do magazynowania energii.

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

- możliwość rozszerzenia napięcia pracy układu hybrydowego do 1,6 V ograniczonego w środowisku wodnym do 1,23 V,
- uzyskanie lepszej propagacji ładunku dzięki wysokiemu przewodnictwu elektrolitu oraz zastosowaniu nanocząstek złota kompleksujących aniony tiocyjanianowe,
- poprawę charakterystyki pracy układu oraz zwiększenie energii właściwej KE w szczególności dla wysokich wartości gęstości prądu (w zakresie 20 – 50 A/g),
- możliwość uzyskania bardzo wysokiej wydajności elektrycznej i trwałości cyklicznej,
- zmniejszenie toksyczności stosowanego elektrolitu, poprzez skompleksowanie anionu tiocyjanianowego,
- obniżenie kosztów wytwarzania poprzez zastosowanie kolektorów ze stali nierdzewnej.

Wynalazek przedstawiono w poniższych przykładach realizacji.

Przykład I

Elektrody kondensatora elektrochemicznego, w formie tabletek o średnicy 10 mm i grubości ok. 0,3 mm wykonano z materiału węglowego – sadzy aktywowanej (*ang. carbon black*) o rozwiniętej powierzchni. W pierwszym etapie przygotowano homogenną gęstwą zawierającą materiał aktywny (80% wt.), sadzę (10% wt.), lepiszcze (10% wt. 60% zawiesiny politetrafluoroetyleny w wodzie) oraz rozpuszczalnik – etanol. Rozpuszczalnik odparowano w 120°C przy ciągłym mieszaniu gęstwy. Otrzymaną masę rozwałkowano, a z otrzymanego arkusza wycięto elektrody, które następnie wysuszono pod obniżonym ciśnieniem. Przygotowane elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym, oddzielono separatorem z włókniny szklanej. Naczynie wypełniono elektrolitem, który stanowił 7 mol/L wodny roztwór tiocyjanianu potasu (KSCN) z dodatkiem nanocząstek złota o stężeniu 1,99·10⁻⁹ mol/L. Napięcie cyklicznej pracy kondensatora wynosiło 1,6 V, a pojemność 144 F/g dla gęstości prądu 2 A/g. Energia właściwa wyniosła 12,8 Wh/kg.

Przykład II

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z sadzy aktywowanej (*ang. carbon black*) o rozwiniętej powierzchni właściwej. Materiał przygotowano w następujący sposób: sadzę aktywowaną (80% wt.), sadzę (10% wt.) oraz lepiszcze (10% wt. 60% zawiesinę politetrafluoroetyleny w wodzie)

umieszczono w etanolu oraz poddano mieszaniu w temperaturze 120°C do momentu odparowania rozpuszczalnika. Z otrzymanej masy przygotowano arkusz materiału elektrodowego o grubości 0,3 mm, z którego wycięto elektrody o średnicy 10 mm. Następnie elektrody suszono pod obniżonym ciśnieniem przed 12 godzin. Tak wykonane elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym i oddzielono separatorem z włókniny szklanej. Jako elektrolitu użyto 7 mol/L wodnego roztworu tiocyjanianu potasu (KSCN) z dodatkiem nanocząstek złota o stężeniu $1,99 \cdot 10^{-9}$ mol/L, co pozwoliło na uzyskanie napięcia pracy cyklicznej równego 1,6 V oraz pojemności 76 F/g dla gęstości prądu 50 A/g, a energia właściwa wyniosła 10 Wh/kg.

Przykład III

W celu sporządzenia materiału elektrodowego stosowanego w kondensatorze elektrochemicznym do przygotowania elektrod, zmieszano węgiel aktywny, sadzę oraz lepiszcze (60% zawiesinę politetrafluoroetyleny w wodzie), tworząc zawiesinę w alkoholu krótkołańcuchowym. Rozpuszczalnik organiczny odparowano, a z otrzymanej mieszaniny przygotowano arkusz materiału elektrodowego o grubości 0,3 mm i wycięto elektrody o średnicy 10 mm, które następnie wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym i oddzielono separatorem z włókniny szklanej, a naczynie wypełniono elektrolitem, stanowiącym 7 mol/L wodny roztwór tiocyjanianu potasu (KSCN) z dodatkiem nanocząstek złota o stężeniu $1,99 \cdot 10^{-9}$ mol/L, co pozwoliło osiągnąć napięcie pracy cyklicznej równe 1,6 V oraz pojemność rzędu 131 F/g dla gęstości prądu 2 A/g. Energia właściwa wyniosła 12 Wh/kg.

Przykład IV

Elektrody kondensatora elektrochemicznego przygotowano w formie tabletek o średnicy 10 mm i grubości ok. 0,3 mm z arkusza materiału elektrodowego składającego się z sadzy aktywowanej o rozwinętej powierzchni, sadzy oraz lepiszcza. Następnie elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym i oddzielono separatorem z włókniny szklanej. Jako elektrolit zastosowano 7 mol/L wodny roztwór tiocyjanianu potasu (KSCN) z dodatkiem nanocząstek złota o stężeniu $4,0 \cdot 10^{-10}$ mol/L. Wykorzystanie tak przygotowanego roztworu pozwoliło uzyskać napięcie cyklicznej pracy kondensatora 1,6 V oraz pojemność bliską 140 F/g dla gęstości prądu 2 A/g. Energia właściwa wyniosła 12,4 Wh/kg.

Zastrzeżenia patentowe

1. Hybrydowy układ elektrochemiczny pracujący w elektrolicie wodnym, którego oddzielone separatorem elektrody wykonane są z materiału węglowego o wysoko rozwiniętej powierzchni właściwej, **znamienny tym**, że elektrolit o właściwościach redoks stanowi wodny roztwór zawierający anion tiocyjanianowy (rodankowy) z dodatkiem nanocząstek złota, korzystnie o stężeniu w zakresie od $7,9 \cdot 10^{-11}$ do $4,0 \cdot 10^{-9}$ mol/L.
2. Hybrydowy układ elektrochemiczny według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wodny roztwór zawierający anion tiocyjanianowy (rodankowy) stanowi wodny roztwór rodanku potasu.
3. Hybrydowy układ elektrochemiczny według zastrz. 2, **znamienny tym**, że wodny roztwór stanowiący wodny roztwór rodanku potasu posiada stężenie 7 mol/L.