

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **237457**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **418568**

(51) Int. Cl.  
**H01G 9/022 (2006.01)**  
**H01G 9/035 (2006.01)**  
**H01G 11/54 (2013.01)**

(22) Data zgłoszenia: **05.09.2016**

(54)

**Kondensator elektrochemiczny**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**12.03.2018 BUP 06/18**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**19.04.2021 WUP 08/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KRZYSZTOF FIC, Poznań, PL**  
**PAULINA BUJEWSKA, Piechcin, PL**  
**BARBARA GÓRSKA, Świebodzin, PL**  
**ELŻBIETA FRĄCKOWIAK, Poznań, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Marcin Walkowiak**

**PL 237457 B1**

## Opis wynalazku

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

Kondensatory elektrochemiczne (KE), zwany również superkondensatorami lub ultrakondensatorami to urządzenia do magazynowania oraz konwersji energii elektrycznej. Charakteryzują się one szybkim czasem ładowania/wyładowania mierzonym w ułamkach sekund oraz dużą gęstością mocy. Kondensator elektrochemiczny, pod względem konstrukcji, stanowi zmodyfikowaną wersję konwencjonalnego kondensatora, który magazynuje energię poprzez elektrostatyczne przyciąganie ładunku elektrycznego do okładek kondensatora. Jednakże, KE umożliwia zmagazynowanie znacznie większego ładunku, mierzonego w setkach faradów, podczas gdy w klasycznym kondensatorze można zgromadzić ładunek rzędu pikofaradów ( $1 \text{ pF} = 10^{-12} \text{ F}$ ).

Uzyskanie tak wysokiej pojemności w kondensatorze elektrochemicznym jest możliwe dzięki zastosowaniu elektrod węglowych o dużej powierzchni właściwej, 200–2500  $\text{m}^2/\text{g}$ , oraz poprzez zmniejszenie grubości podwójnej warstwy elektrycznej. Zależność pojemności,  $C$ , od wyżej wymienionych parametrów można opisać równaniem:

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

w którym  $\epsilon$  oznacza stałą dielektryczną,  $S$  jest powierzchnią granicy faz elektroda/elektrolit oraz  $d$  to grubość podwójnej warstwy elektrycznej (PWE). Pojemność można również wyrazić na jednostkę objętości ( $\text{F}/\text{cm}^3$ ), masy ( $\text{F}/\text{g}$ ) lub powierzchni elektrody ( $\text{F}/\text{cm}^2$ ).

Akumulacja ładunku w kondensatorze elektrochemicznym może zachodzić poprzez dwa różne mechanizmy:

- elektrostatyczne ładowanie i wyładowanie podwójnej warstwy elektrycznej (PWE), tworzącej się na granicy faz elektroda/elektrolit,
- udział szybkich i odwracalnych reakcji faradajowskich, podczas których następuje przeniesienie elektronu pomiędzy elektrolitem a elektrodą, a uzyskany w ten sposób ładunek nazywany jest pseudopojemnością.

Ze względu na szereg zalet kondensatorów elektrochemicznych, takich jak: krótki czas ładowania i wyładowania, możliwość magazynowania dużej ilości ładunku, wysoka pojemność, wysokie wartości gęstości mocy oraz wysoka trwałość cykliczna (nawet do milionów cykli), urządzenia te są wysoce atrakcyjne oraz wykazują możliwość szerokiego zastosowania praktycznego. Jedną z możliwości jest ich użycie jako urządzeń buforujących konwencjonalne sieci energetyczne oraz stabilizujących urządzenia wytwarzające prąd elektryczny w oparciu o odnawialne źródła energii, na których pracę wpływają odpowiednio nierównomierne zużycie prądu w dzień i w nocy lub zmienne warunki pogodowe. Co więcej, urządzenia te mogą być stosowane równolegle z innymi źródłami energii, przykładowo z akumulatorami. Pozwala to uzyskać wyższe wartości energii i mocy podczas pracy urządzeń.

Jednakże ciągle istnieje zapotrzebowanie na zwiększanie gęstości energii kondensatorów elektrochemicznych, które są znacznie niższe w porównaniu do np. baterii litowo-jonowych. Jednym z rozwiązań jest wykorzystanie efektów pseudopojemnościowych pozwalających na znaczne zwiększenie pojemności układu. Ich pochodzenie może być różne: począwszy od tlenków metali przejściowych, takich jak: mangan lub ruten, poprzez polimery przewodzące oraz węgle, zawierające heteroatomy (tlen, azot i wodór), aż do reakcji redoks zachodzących w elektrolicie. Większość z tych reakcji przebiega w elektrolitach wodnych stanowiących medium protyczne czyli dostarczających proton do tychże reakcji. Alternatywne rozwiązanie stanowią protonowe ciecze jonowe (D. Rochefort A.-L. Pont, *Electrochem. Comm.*, 8 (2006) 1539–1543).

Ciecze jonowe (ang. Ionic Liquids) to związkami o budowie jonowej, składające się z asymetrycznego kationu organicznego oraz organicznego lub nieorganicznego anionu. Arbitralnie, temperatura topnienia tej klasy związków jest niższa od  $100^\circ\text{C}$ . W przypadku gdy ciecze jonowe występują w stanie ciekłym w temperaturze pokojowej, nazywamy je niskotemperaturowymi cieczami jonowymi (ang. Room Temperature Ionic Liquids). Ze względu na strukturę kationu, wyróżnia się protonowe oraz aprotonowe ciecze jonowe (ang. Protic and Aprotic Ionic Liquids). O protonowych cieczach jonowych mówimy gdy co najmniej jeden atom wodoru połączony jest z centralnym atomem cieczy jonowej – azotem lub fosforem. Z kolei jeśli atom centralny podstawiony jest czterema grupami organicznymi innymi niż wodór, są to aprotonowe ciecze jonowe.

Ciecze jonowe budzą zainteresowanie w kontekście zastosowania ich jako elektrolitów w kondensatorach elektrochemicznych ze względu na wysokie przewodnictwo jonowe oraz szerokie okno elektrochemiczne, nieograniczone elektrochemicznym rozkładem wody lub rozpuszczalnika organicznego (np. acetonitrylu) oraz szeroki zakres płynności od  $-100^{\circ}\text{C}$  do  $+400^{\circ}\text{C}$ . W rezultacie, umożliwia to wykorzystanie kondensatorów elektrochemicznych nawet w ekstremalnych warunkach. Dodatkowo, ciecze jonowe są niepalne i nietlne, przez co można je uznać za substancje bezpieczne i przyjazne dla środowiska. W ostatnim czasie podklasa protonowych cieczy jonowych, jest coraz powszechniej badana pod kątem wykorzystania ich unikatowych właściwości pochodzących od mobilnego atomu wodoru w kondensatorach elektrochemicznych.

W literaturze, jak dotąd, istnieją doniesienia na temat zastosowania aprotonowych cieczy jonowych jako elektrolitów w kondensatorach chemicznych (H. Kurig, M. Vestli, K. Tõnurist, A. Jänes, E. Lust, *Electrochem. Soc.* 159 (2012) A944–A951) lub roztworów wodnych soli nieorganicznych (E. Frackowiak, K. Fic, B. Górską, P. Bujewska „Kondensator elektrochemiczny” numer zgłoszenia: P.414196, data zgłoszenia: 28-09-2015), zaś same protonowe ciecze jonowe z anionem tiocyjanianowym zostały zaproponowane jako związki o właściwościach herbicydowych (J. Pernak, F. Beguin, B. Górską, A. Kurzawska, K. Marcinkowska, T. Praczyk, (Chloroalkilo)dimetylowe protonowe ciecze jonowe z anionem tiocyjanianowym oraz sposób ich otrzymywania; PL.222467; J. Pernak, F. Beguin, B. Górską, A. Kurzawska, K. Marcinkowska, T. Praczyk, (Hydroksyalkilo)dimetyloamoniowe protonowe ciecze jonowe z anionem tiocyjanianowym oraz sposób ich otrzymywania; Numer zgłoszenia: P.406109; Data zgłoszenia: 2013-11-18; J. Pernak, F. Beguin, B. Górską, A. Kurzawska, K. Marcinkowska, T. Praczyk, 1-Alkilopiperdydniowe protonowe ciecze jonowe z anionem tiocyjanianowym oraz sposób ich otrzymywania; Numer zgłoszenia: P.406107; Data zgłoszenia: 2013-11-18).

Istotą wynalazku jest kondensator elektrochemiczny działający w protonowej cieczy jonowej stanowiącej elektrolit, z elektrodami wykonanymi z materiału węglowego o powierzchni właściwej rzędu  $1500\text{ m}^2/\text{g}$  oddzielonymi separatorem, charakteryzujący się tym, że elektrolit wykazuje właściwości redoks i stanowi go ciecz jonową zawierającą anion tiocyjanianowy oraz kationy organiczne 1-etyloimidazoliowy, albo 1-butyloimidazoliowy, albo trietyloamoniowy.

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

- możliwość rozszerzenia napięcia pracy kondensatora elektrochemicznego poprzez zastosowanie stabilnych chemicznie protonowych cieczy jonowych,
- możliwość podniesienia pojemności superkondensatora, dzięki efektom pseudopojemnościowym,
- zastosowanie elektrolitu według wynalazku pozwala na rozszerzenie temperaturowego przedziału pracy kondensatora,
- protonowa ciecz jonowa z anionem tiocyjanianowym umożliwia podniesienie bezpieczeństwa pracy urządzenia, zastosowany elektrolit jest nie palny i nietlony,
- zastosowany elektrolit zapewnia dobrą propagację ładunku.

Wynalazek przedstawiono w poniższych przykładach realizacji.

#### **Przykład I**

Elektrody kondensatora o średnicy 10 mm wycięto z komercyjnie przygotowanego materiału węglowego powleczonego na aluminium stanowiącym kolektory prądowe. Elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym i oddzielono separatorem z włókniny szklanej. Jako elektrolit zastosowano tiocyjanian 1-etyloimidazoliowy. Wykorzystanie tiocyjanianu 1-etyloimidazoliowego pozwoliło uzyskać napięcie cyklicznej pracy kondensatora przekraczające 1,3 V oraz pojemność 120 F/g dla gęstości prądu 0,2 A/g. Gęstość energii wyniosła 7,0 Wh/kg.

#### **Przykład II**

Zastosowano komercyjne elektrody z węgla aktywnego powleczonego na aluminium stanowiącym kolektory prądowe, które oddzielono separatorem z włókniny szklanej. Następnie do układu wprowadzono elektrolit, tj. tiocyjanian 1-butyloimidazoliowy. Dla tak przygotowanego kondensatora otrzymano napięcie cyklicznej pracy przekraczające 1,3 V oraz pojemność 115 F/g dla gęstości prądu 0,2 A/g. Gęstość energii wyniosła 6,7 Wh/kg.

### Przykład III

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z bimodalnego węgla aktywnego, którego struktura porowata charakteryzuje się dużym rozwinięciem zarówno mikroporów jak i mezoporów. Materiał przygotowano w następujący sposób: węgiel aktywny (80% wt.) połączono z sadzą (10% wt.) oraz lepiszczem (10% wt. 60% zawiesiny politetrafluoroetyleny w wodzie), następnie dodano etanolu, a całość mieszano do otrzymania homogennej gęstwy. Rozpuszczalnik odparowano, a przygotowaną masę poddano obróbce w celu otrzymania arkusza materiału elektrodowego o grubości 0,5 mm, z którego wycięto elektrody o średnicy 10 mm, które kolejno wysuszono pod obniżonym ciśnieniem w czasie 12 godzin. Tak wykonane elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym i oddzielono separatorem z włókniny szklanej. Jako elektrolit zastosowano tiocyjanian trietyloamoniowy. Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano napięcie cyklicznej pracy kondensatora przekraczające 1,3 V oraz pojemność 110 F/g dla gęstości prądu 0,2 A/g. Gęstość energii wyniosła 6,4 Wh/kg.

### Zastrzeżenie patentowe

1. Kondensator elektrochemiczny działający w protonowej cieczy jonowej stanowiącej elektrolit, z elektrodami wykonanymi z materiału węglowego o powierzchni właściwej rzędu 1500 m<sup>2</sup>/g oddzielonymi separatorem, **znamienny tym**, że elektrolit o właściwościach redoks stanowi ciecz jonową zawierającą anion tiocyjanianowy oraz kationy organiczne 1-etyloimidazoliowy albo 1-butyloimidazoliowy albo trietyloamoniowy.