

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236763**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **422044**

(22) Data zgłoszenia: **28.06.2017**

(51) Int. Cl.

H01G 9/022 (2006.01)

H01G 9/035 (2006.01)

H01G 9/145 (2006.01)

H01M 14/00 (2006.01)

(54)

Wysokopojemnościowy kondensator elektrochemiczny

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

02.01.2019 BUP 01/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

22.02.2021 WUP 04/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

KRZYSZTOF FIC, Poznań, PL

ANETTA PŁATEK, Poznań, PL

KAROLINA ZAHORSKA, Wronów, PL

PL 236763 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest wysokopojemnościowy kondensator elektrochemiczny zbudowany z dwóch symetrycznych elektrod węglowych o rozwiniętej powierzchni właściwej, znajdujący swoje zastosowanie w systemach do magazynowania i konwersji energii. W tym kondensatorze elektrochemicznym, elektrody rozdzielone są półprzepuszczalną membraną, a mieszanina soli zawierająca kationy miedzi (II) wraz z bromkami metali alkalicznych o stężeniu w zakresie 0,1–2,0 M stanowi roztwór elektrolitu.

Kondensatory elektrochemiczne (Koetz R., Carlen M. „Principles and applications of electrochemical capacitors” *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2483–2498) to urządzenia wykorzystywane do magazynowania energii zdolne do jej dostarczenia w bardzo krótkim czasie, a więc charakteryzujące się wysoką mocą. Powszechnie stosowane kondensatory elektrochemiczne zbudowane są z dwóch elektrod (wykonanych z różnych materiałów, może być to węgiel aktywowany czy tlenki metali) oddzielonych separatorem (półprzepuszczalną membraną) nasiąkniętym roztworem elektrolitu. Nieprzeciętne właściwości, wynikają z charakterystyki polaryzowalnego materiału elektrod oraz warstwy jonów, które przyciągane są do ich powierzchni. Kondensatory elektrochemiczne znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach elektroniki (Miller J.-R., Burke A. „Electrochemical capacitors: Challenges and opportunities for real-world applications” *Electrochemical Society Interface* 17 (2008) 53–57). Mogą być alternatywą oraz wsparciem dla ogniw elektrochemicznych czy akumulatorów. Kondensatory elektrochemiczne charakteryzują się wysoką gęstością mocy, bardzo długą żywotnością oraz wyższą gęstością energii niż w przypadku kondensatorów elektrolitycznych i dielektrycznych. Jednakże wciąż dąży się do zwiększenia ich parametrów energetycznych, a ze względu na bezpośrednią zależność energii z wartością pojemności i napięcia pracy, obecnie poszukuje się metod zwiększenia tych wielkości (Równanie 1).

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

gdzie, E – energia /J, C – pojemność układu /F, U – napięcie pracy /V.

Jak zostało wcześniej wspomniane, pojemność układu wynika z właściwości materiału aktywnego, co związane jest z głównie z jego powierzchnią aktywną $S/m^2 \cdot g^{-1}$. Współcześnie istnieje wiele metod wyznaczania powierzchni właściwej, a dla mikroporowatych materiałów węglowych najczęściej stosuje się adsorpcję azotu w 77 K, bądź dwutlenku węgla w 273 K. Po wykreśleniu izotermy adsorpcji korzystając z metody Brunauer-Emmet-Teller (BET) (Międzynarodowy standard „Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method” (2010) ISO 9277:2010) może obliczyć wartość powierzchni właściwej materiału badanego (Równanie 2).

$$(2) \frac{1}{X \cdot \left(\frac{P_0}{P} - 1\right)} = \frac{1}{X_m \cdot C} + \frac{C-1}{X_m \cdot C} \left(\frac{P_0}{P}\right)$$

gdzie, X – ilość zaadsorbowanego azotu w danym ciśnieniu względnym / cm^3 , P_0/P – ciśnienie względne /-, X_m – pojemność monowarstwy / cm^3 oraz C – stała BET /-.

Wielkość powierzchni właściwej zależy od struktury porowatej badanego materiału. Należy na uwagę mieć fakt, że żadna z metod wyznaczania powierzchni nie daje bezpośredniej wartości bezwzględnej powierzchni jaka bierze czynny udział w powstawaniu podwójnej warstwy elektrycznej. To ta wielkość decyduje o ilości zaadsorbowanego ładunku na granicy faz elektroda/elektrolit i świadczy o pojemności układu. Jak zostało przedstawione w literaturze wielkość porów obecnych w materiale i średnice jonów muszą być skorelowane (Pohlmann S., Lobato B., Centeno T.A., Balducci A. „The influence of pore size and surface area of activated carbons on the performance of ionic liquid based supercapacitors” *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 17287–17294). Jednakże często dywagacje te oparte są na modelowych układach węglowych, tj. takich o określonej i niezróżnicowanej strukturze, a nie na grupie węgla aktywowanych. Ponieważ ten obszar badań został dość szeroko zbadany, poszukuje się innych metod zwiększenia pojemności właściwej materiału. Jedną z nich jest modyfikacja węgla aktywowanych, tak aby mogły brać udział w reakcjach związanych z przeniesieniem ładunku, tzw. redoks. Jest to efektywna metoda, ze względu na znaczny wzrost wartości pojemności. Jednakże systemy takie charakteryzują się obniżoną wydajnością oraz krótszym czasem pracy w porównaniu do układów magazynujących ładunek na drodze oddziaływań tylko elektrostatycznych. Metody modyfikacji materiału węglowego związane są z inkorporacją heteroatomów takich jak tlen czy azot w strukturę grafenową (Hulicova-Jurcakova D., Kodama, M., Shiraishi, S., Hatori, H., Zhu, Z.H., Lu, G.Q. „Nitrogen-enriched nonporous carbon electrodes with extraordinary supercapacitance” *Advanced*

Functional Materials 19 (2009) 1800–1809) bądź wytworzeniem grup funkcyjnych zdolnych do oddawania bądź przyjmowania elektronów (Frackowiak E., Béguin F. „Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons” Carbon 40 (2002) 1775–1787). Zwiększona pojemność na drodze reakcji redoks, pochodzących zarówno z reakcji materiału elektrodowego lub elektrolitu, nazywana jest pseudopojemnością. Jedną z tańszych metod wprowadzenia pseudopojemności do działania układu jest zastosowanie aktywnych wodnych roztworów jako elektrolitów.

Jak zostało przedstawione przez Fic. K, Frackowiak „Kondensator elektrochemiczny” P.413468 zastosowanie roztworu azotanu (V) miedzi (II) jako elektrolitu wpływa na uzyskanie wysokiej wartości napięcia pracy (1,6 V) i bardzo dobrej żywotności układu (5000 cykli przy gęstości prądu 1 Ag^{-1}). Dodatkowo badane były inne roztwory redoks, takie jak bromki czy jodki (Menzel J., Fic K., Meller M., Frackowiak E. „The effect of halide ion concentration on capacitor performance” Journal of Applied Electrochemistry 44 (2014) 439–445). Jednakże w tych układach zaobserwowano problem wynikające z krótkotrwałej aktywności redoks jonów Br^- bądź I^- , która spowodowana była wytrącaniem osadów, czyli powstawaniem jonów złożonych tj. IO_3^- o niskim iloczynie rozpuszczalności. Jak zostało już wcześniej przedstawione mieszanina wodnych roztworów o różnych charakterystykach pozwala na osiągnięcie poprawy parametrów pracy (Fic K., Frackowiak E., Lota G., Meller M. „Kondensator elektrochemiczny pracujący w roztworach dihydroksybenzenów i jonów bromkowych” PAT.221355). Z tego względu zaproponowano niżej przedstawiony wynalazek, który ma na celu zmniejszyć wady wyżej przedstawionych układów przy równoczesnym zachowaniu bądź poprawie parametrów pracy.

Istotą wynalazku jest wysokopojemnościowy kondensator elektrochemiczny. Składa się z elektrody dodatniej i ujemnej oddzielonej separatorem. Powierzchnia właściwa zastosowanych elektrod jest powierzchnią wysoce rozwiniętą tj. co najmniej $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Elektrody węglowe wraz z membraną usytuowane są w roztworze zawierającym kationy miedzi (II) wraz z bromkami metali alkalicznych. Korzystnym jest zastosowanie wodnego roztworu azotanu (V) miedzi (II) oraz bromku potasu. Najkorzystniejsze jest zastosowanie tych soli w stężeniu 0,5 M. Kolejnym korzystnym rozwiązaniem jest zastosowanie wodnego roztworu siarczanu (VI) miedzi oraz bromku potasu. Najkorzystniejsze jest zastosowanie tych soli w stężeniu odpowiednio 1 M i 0,5 M.

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

- możliwość rozszerzenia napięcia pracy układu ($> 1,2 \text{ V}$);
- możliwość uzyskania długoterminowej trwałości cyklicznej układów przy wysokim napięciu (1,2 V, 5000 cykli);
- bardzo dobre zachowanie pojemności kondensatora elektrochemicznego basującego na odwracalnych reakcjach redoks dla galwanostaticznego ładowania/wyładowania w reżimie $0,1\text{--}10 \text{ A g}^{-1}$;
- wysoka odwracalność procesu ładowania/wyładowania ($> 90\%$);
- symetria układu sprawia, że jest to układ tani i łatwy w konstrukcji;
- zastosowanie wodnych soli nieorganicznych znacznie ułatwia montaż układu. Nie wymaga on pracy w atmosferze obojętnej, co znacznie obniża koszty finalne urządzenia;
- pH w zakresie 3–5 umożliwia zastosowanie stalowych nierdzewnych kolektorów prądowych, co znacznie redukuje koszty produkcji urządzenia.

Wynalazek został przedstawiony na rysunkach, gdzie Fig. 1 przedstawia schemat pracy kondensatora elektrochemicznego z wykorzystaniem roztworów miedzi (II) oraz bromków metali alkalicznych, Fig. 2 woltamperogramy cykliczne w zakresie 0–0,8 V przy prędkości skanowania 5 mV s^{-1} , pozwalające porównać układy pracujące tylko i wyłącznie z roztworze zawierającym jony Cu^{2+} oraz w mieszance zawierającej jony Cu^{2+} i bromki metali alkalicznych, w tym przypadku KBr, Fig. 3 badanie galwanostaticznego ładowania/wyładowania pozwalające porównać układy pracujące tylko i wyłącznie z roztworze zawierającym jony Cu^{2+} oraz w mieszance zawierającej jony Cu^{2+} i bromki metali alkalicznych, w tym przypadku KBr: a) krzywa przy gęstości prądu $0,1 \text{ A g}^{-1}$; b) zależność pojemności od gęstości prądu, Fig. 4 krzywe Nyquista zarejestrowane przy napięciu 0,8 V pozwalające porównać układy pracujące tylko i wyłącznie z roztworze zawierającym jony Cu^{2+} oraz w mieszance zawierającej jony Cu^{2+} i bromki metali alkalicznych, w tym przypadku KBr, Fig. 5 wykresy zależności pojemności od częstotliwości zarejestrowane w napięciu 0,8 V pozwalające porównać układy pracujące tylko i wyłącznie z roztworze zawierającym jony Cu^{2+} oraz w mieszance zawierającej jony Cu^{2+} i bromki metali alkalicznych, w tym przypadku KBr, Fig. 6 badanie woltamperometrii cyklicznej w układzie trójelektrodowym dla kondensatora pracującego w roztworze zawierającym jony Cu^{2+} i bromki metali alkalicznych, w tym przypadku

KBr, Fig. 7 woltamperogramy cykliczne zarejestrowane przy różnych napięciach pracy, od 0,6 V do 1,3 V dla układu pracującego w roztworze zawierającym jony Cu^{2+} i bromki metali alkalicznych, w tym przypadku KBr, dla prędkości przesuwu równej 2 mV s^{-1} .

Kondensator elektrochemiczny zbudowany jest z dwóch symetrycznych elektrod – elektrody polaryzowanej dodatnio i ujemnie, które stanowią materiał aktywny o rozwiniętej powierzchni właściwej. Elektrody te zanurzone są w elektrolicie, którym jest roztwór zawierający jony Cu^{2+} i bromki metali alkalicznych. Elektrody przedzielone są membraną (separatorem), która uniemożliwia ich zetknięcie się, a jednocześnie jest przepuszczalna dla jonów (Fig. 1).

Kształt krzywej woltamperometrycznej tak skonstruowanego kondensatora wykorzystującego roztwór zawierający jony Cu^{2+} i bromki metali alkalicznych jako elektrolit wykazuje bardzo wysoką aktywność redoks w porównaniu z kondensatorem elektrochemicznym wykorzystującym tylko roztwór azotanu (V) miedzi (II) (Fig. 2). Wartości pojemności tak skonstruowanego kondensatora kształtują się w zakresie $576\text{--}222 \text{ F g}^{-1}$ (pojemność wyrażona w odniesieniu do masy jednej elektrody), w zależności od wartości prędkości skanowania w zakresie 1 mV s^{-1} do 100 mV s^{-1} . Ponadto, układ osiągnął wysokie napięcie pracy, tj. 1,2 V w porównaniu do niezmodyfikowanego roztworu z obecnymi kationami miedzi (II) przy zastosowaniu tej samej tkaniny węglowej. W tym zakresie odwracalność procesów ładowania/wyładowania, obliczona z galwanostatycznego ładowania/wyładowania ($0,1 \text{ A g}^{-1}$), przekracza wartość 70% dla wydajności kulomboskiej i przekracza 50% dla wydajności energetycznej (Fig. 3). Zachowanie kondensatora elektrochemicznego zostało zbadane przy użyciu spektroskopii impedancyjnej w stanie spoczynku oraz obciążenia napięciowego 0,8 V (Fig. 4). Dodatek roztworu bromku metali alkalicznych poprawia charakterystykę układu, zarówno w stanie spoczynku jak i przy napięciu 0,8 V. Dla częstotliwości 1 Hz ładowania/wyładowania pojemność układu (przeliczona dla pojedynczej elektrody) wynosi 100 F g^{-1} (Fig. 5). Zachowanie poszczególnych elektrod prezentuje aktywność redoks kationu Cu^{+2} na elektrodzie ujemnej oraz anionu bromkowego Br^{-1} na elektrodzie dodatniej, co wpływa na poszerzenie okna potencjałowego elektrody ujemnej (z 0,2 V do ponad 0,3 V) (Fig. 6). Dla zastosowanego węgla aktywowanego wykonane zostały woltamperogramy cykliczne z prędkością przesuwu 2 mV s^{-1} dla różnych napięć znamionowych. Z wydajności procesów ładowania/wyładowania wyznaczono maksymalną wartość napięcia dla tego układu wynoszącą 1,2 V (Fig. 7).

Wynalazek ilustruje poniższy przykład:

P r z y k ł a d I

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z węgla aktywowanego. Powierzchnia rzeczywista zastosowanego węgla aktywnego wynosiła $1550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Materiał elektrody składa się w 100% wag. z tkaniny węglowej. Wycięto z niej krążki o średnicy 10 mm. Przygotowane elektrody zostały oddzielone separatorem z włókna szklanego o średnicy 12 mm i grubości $260 \mu\text{m}$. Komponenty umieszczone zostały w naczyniu elektrochemicznym, które zostało następnie napełnione elektrolitem, który stanowi roztwór zawierający jony Cu^{2+} , w tym przypadku azotan (V) miedzi (II) i bromki metali alkalicznych, w tym przypadku bromek potasu, korzystnie o stężeniu $0,5 \text{ mol/l}$ (M).

Tak skonstruowany kondensator poddano badaniom elektrochemicznym: woltamperometrii cyklicznej ($1\text{--}100 \text{ mV s}^{-1}$), galwanostatycznemu ładowaniu/wyładowaniu ($0,1\text{--}10 \text{ A g}^{-1}$), elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej ($1 \text{ mHz}\text{--}100 \text{ kHz}$) oraz badaniom cykliczności. Wyniki testów zostały przedstawione na Fig. 2–7.

Zastrzeżenia patentowe

1. Wysokopojemnościowy kondensator elektrochemiczny składający się z elektrody dodatniej i ujemnej rozdzielonych od siebie separatorem i zanurzonych w elektrolicie, gdzie elektrody wykonane są z materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni właściwej co najmniej $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, **znamienny tym**, że elektrolit stanowi roztwór zawierający jony miedzi (II) i bromki metali alkalicznych.
2. Wysokopojemnościowy kondensator elektrochemiczny według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że roztwór stanowi azotan (V) miedzi (II) i bromek potasu, przy czym stężenie obu soli wynosi korzystnie $0,5 \text{ mol/l}$.
3. Wysokopojemnościowy kondensator elektrochemiczny według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że roztwór stanowi siarczan (VI) miedzi (II) i bromek potasu, przy czym stężenie obu soli wynosi $0,1\text{--}2 \text{ M mol/l}$.

Rysunki

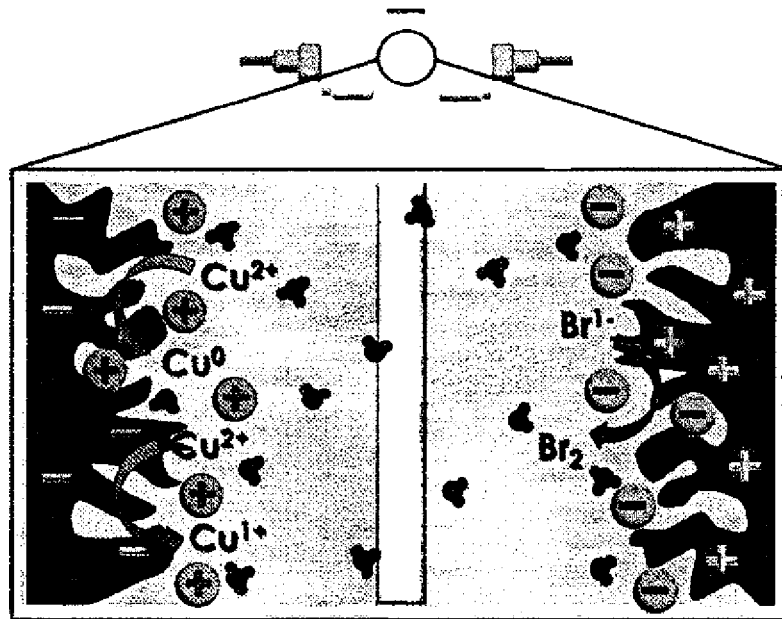


Fig. 1

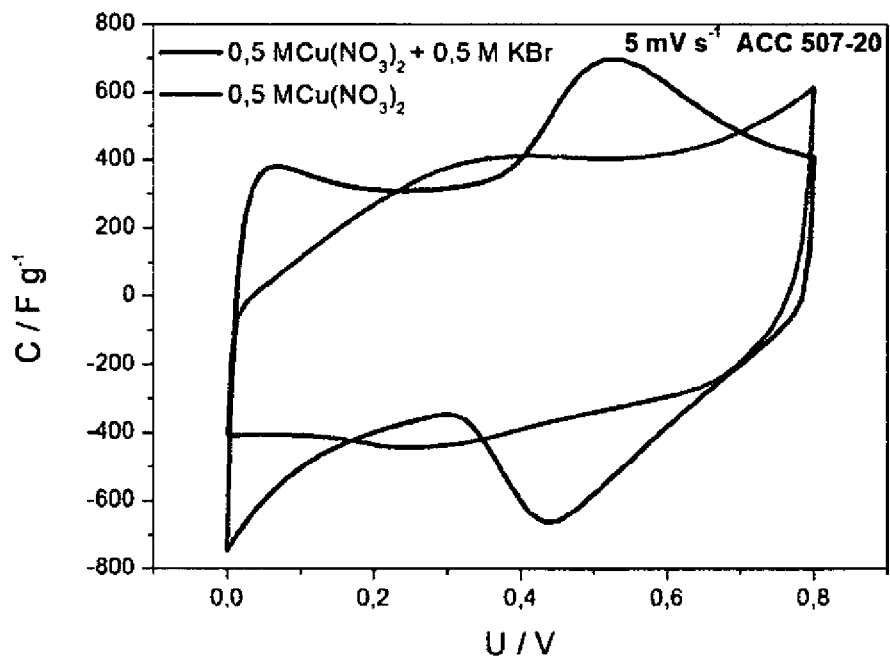


Fig. 2

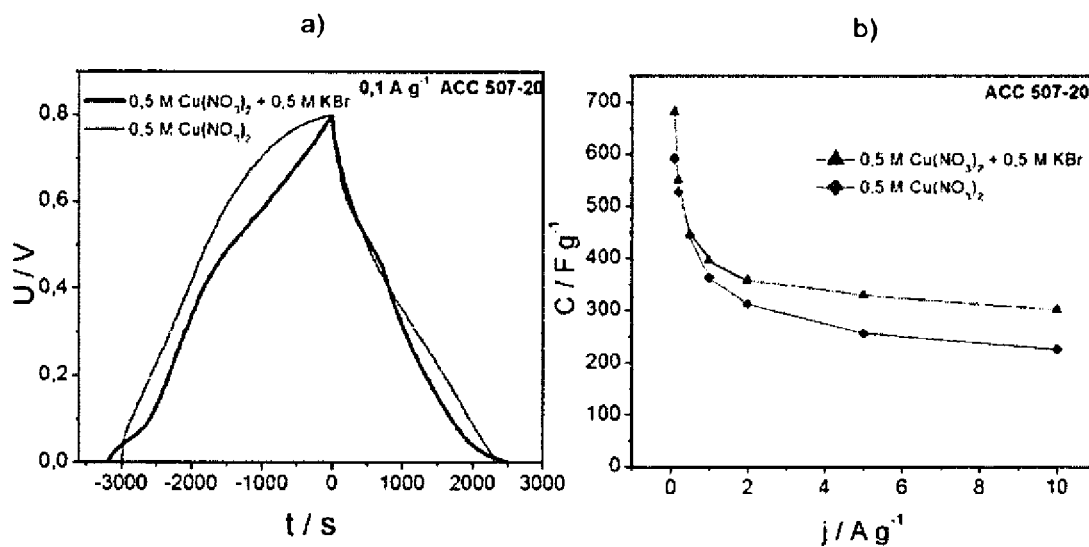


Fig. 3

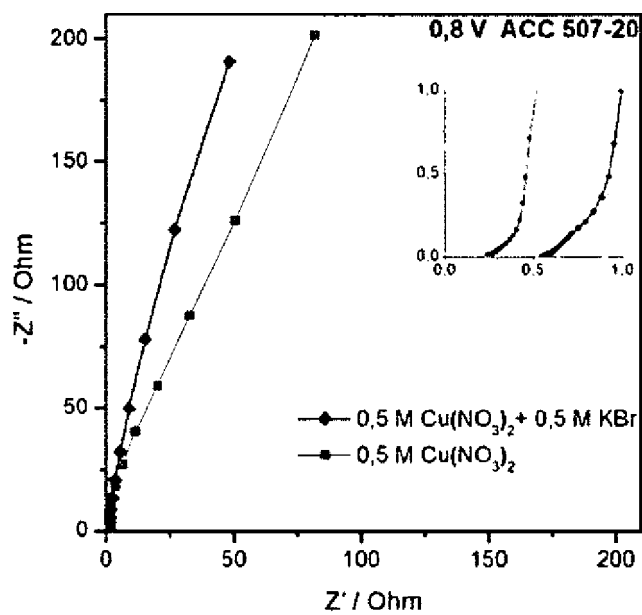


Fig. 4

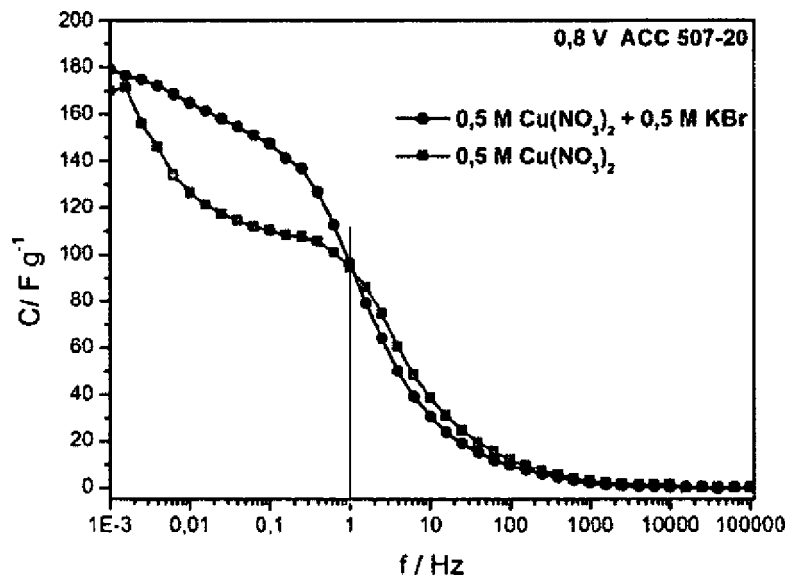


Fig. 5

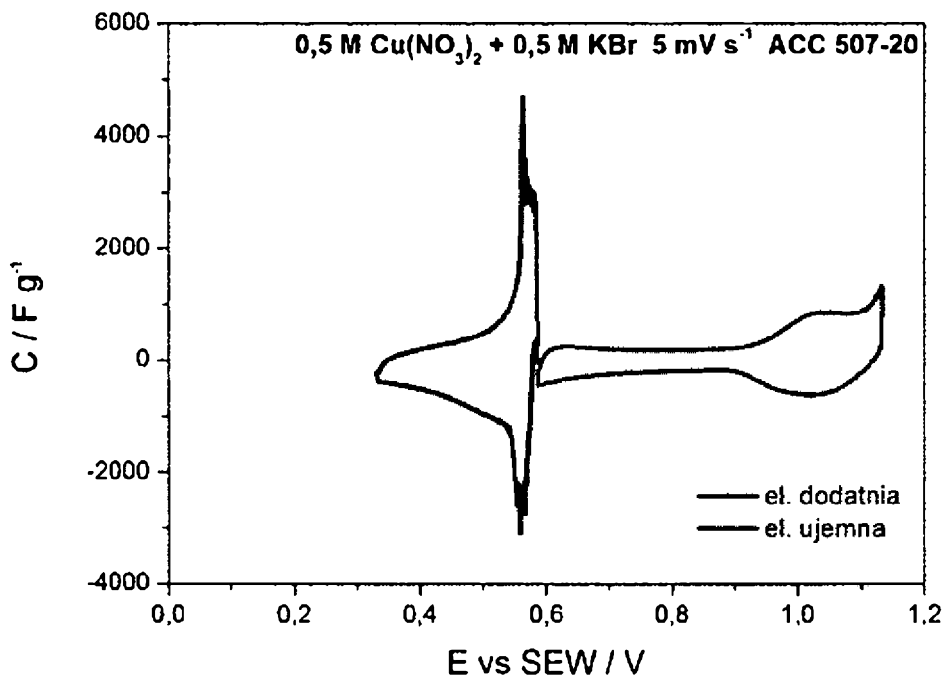
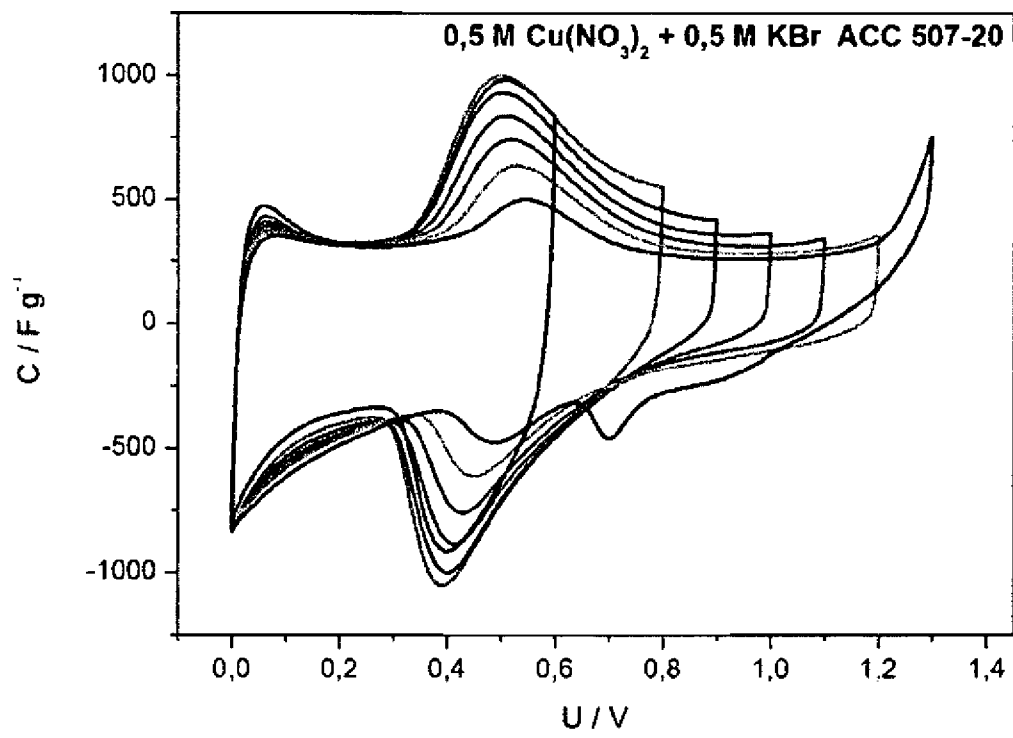


Fig. 6

*Fig. 7*