

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237458**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **418569**

(22) Data zgłoszenia: **05.09.2016**

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

(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 237458 B1

Opis wynalazku

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

Kondensatory elektrochemiczne (KE) to wysokopojemnościowe urządzenia do magazynowania energii elektrycznej charakteryzujące się wysokimi wartościami mocy właściwej. Dzięki temu możliwe jest szybkie przyjmowanie oraz oddawanie znacznych ilości energii w bardzo krótkim przedziale czasu. Ponadto, kondensatory elektrochemiczne odznaczają się wysoką trwałością cykliczną (10 000 cykli).

Gromadzenie energii w kondensatorze elektrochemicznym zachodzi poprzez akumulację jonów w podwójnej warstwie elektrycznej (PWE) utworzonej na granicy faz elektroda/elektrolit. W przypadku zastosowania węgla aktywnych jako materiału elektrodowego szacuje się, że utworzona PWE ma grubość około 1 nm. Jednocześnie, węgle aktywne charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą (500–2500 m²/g). W praktyce, daje to możliwość osiągnięcia wysokich wartości pojemności (C) kondensatora elektrochemicznego zgodnie równaniem:

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

w którym ε oznacza stałą dielektryczną, S powierzchnię granicy faz elektroda/elektrolit, natomiast d grubość podwójnej warstwy elektrycznej. Pojemność wyrażona jest w faradach (F), czyli określa ilość zakumulowanego ładunku w danym przedziale potencjału. Pojemność właściwą można wyrazić w odniesieniu do masy (F/g), objętości (F/cm³) lub powierzchni elektrody (F/cm²).

Ładowanie kondensatora elektrochemicznego, oprócz gromadzenia jonów w PWE, może zachodzić również poprzez szybkie i odwracalne reakcje faradajowskie. Wówczas mówi się o generowaniu tzw. pseudopojemności. Takie reakcje redoks mogą zachodzić przy udziale tlenków metali, polimerów przewodzących albo wzbogaconych o tlen lub azot materiałów węglowych, stosowanych jako elektrody lub dodatki do elektrod kompozytowych, gdzie jako medium reakcji aplikowany jest elektrolit o charakterze protycznym (T. Cottineau, M. Toupin, T. Delahaye, T. Brousse, D. Bélanger, Appl. Phys. A, 82 (2006) 99/606). Jednakże, efekty pseudopojemnościowe w KE mogą pochodzić również z reakcji redoks w elektrolicie. Na ogół, dotyczy to wodnych elektrolitów, których kation lub anion wykazują właściwości redoks. Są one znacznie tańsze oraz łatwiejsze w przygotowaniu i użyciu niż wyżej wspomniane „elektrody redoks”. Jako przykład można podać roztwory zawierające halogenowce, w szczególności jodki metali alkalicznych (G. Lota, K. Fic, E. Frąckowiak, Electrochem. Commun., 12 (2011) 38/41). Niemniej jednak, pomimo znacznie zwiększonej pojemności dzięki zastosowaniu pary redoks I⁻/I₂/I₃⁻, napięcie pracy takich kondensatorów jest zazwyczaj ograniczone do 0,8–1,2 V. Dlatego w celu polepszenia charakterystyki pracy kondensatora, zastosowano elektrolity stanowiące mieszaninę anionów halogenowych oraz siarczanowych(VI) (Q. Abbas, F. Béguin, Prog. Nat. Sci., 25 (2015) 622/630). Wykorzystując sole siarczanowe(VI) metalu alkalicznego można znacznie zwiększyć napięcie pracy KE, natomiast dzięki udziałowi reakcji faradajowskich pochodzących od halogenów, poprawić wydajność pojemnościową podczas cyklicznego ładowania/wyładowania. Analogicznie, w celu poprawy charakterystyki pracy kondensatora elektrochemicznego na bazie wodnego roztworu zawierającego anion selenocyjanianowy (z grupy pseudohalogenów), jako elektrolitu o właściwościach redoks, postanowiono zastosować elektrolit wodny, na bazie mieszaniny anionów selenocyjanianowego oraz siarczanowego(VI), gdzie przeciwjonem jest kation metalu alkalicznego, w szerokim zakresie stężeń oraz zmiennych udziałach molowych obu soli. Dzięki takiemu rozwiązaniu znacznie obniżono koszty przygotowania elektrolitu poprzez obniżenie stężenia soli selenocyjanianowej, co jednocześnie sprzyja formułacji elektrolitów bardziej przyjaznych dla środowiska, a tym samym tworzeniu „zielonych” kondensatorów elektrochemicznych. Ponadto, poprawie uległa charakterystyka pracy kondensatora, ograniczono udział reakcji prowadzących do wydzielania się ubocznych produktów gazowych, polepszo propagację ładunku oraz wydajność zachodzących procesów ładowania/wyładowania.

Istotą wynalazku jest kondensator elektrochemiczny działający w elektrolicie wodnym, którego oddzielone separatorem elektrody wykonane są z materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni właściwej, korzystnie 2000 m²/g, charakteryzujący się tym, że elektrolit wodny o właściwościach redoks stanowi mieszanina anionów selenocyjanianowego oraz siarczanowego(VI), o stężeniach od 0,05 mol/L selenocyjanianu metalu alkalicznego oraz 1 mol/L siarczanu(VI) metalu alkalicznego, do 1 mol/L selenocyjanianu metalu alkalicznego oraz 0,1 mol/L siarczanu(VI) metalu alkalicznego.

Korzystnym jest kiedy elektrolit wodny posiada stężenie 0,1 mol/L selenocyjanianu metalu alkalicznego oraz 0,5 mol/L siarczanu(VI) metalu alkalicznego, gdzie metal alkaliczny to potas lub sód lub lit.

Wyjątkowo korzystnym rozwiązaniem według wynalazku jest kiedy elektrolit stanowi wodny roztwór mieszaniny selenocyjanianu potasu oraz siarczanu(VI) potasu o stężeniach 0,1 mol/L selenocyjanianu potasu oraz 0,5 mol/L siarczanu(VI) potasu.

Kondensator elektrochemiczny według wynalazku znajduje zastosowanie jako układ do magazynowania energii.

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

- możliwość rozszerzenia napięcia pracy kondensatora, ograniczonego w środowisku wodnym do 1,23 V,
- możliwość znacznego podniesienia pojemności kondensatora elektrochemicznego dzięki efektom pseudopojemnościowym,
- uzyskanie lepszej propagacji ładunku dzięki zastosowaniu neutralnej soli siarczanej(VI),
- możliwość uzyskania bardzo wysokiej wydajności elektrycznej i trwałości cyklicznej,
- zmniejszenie toksyczności stosowanego elektrolitu,
- znaczne obniżenie kosztów przygotowania elektrolitu.

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 gęstwę zawierającą materiał aktywny, sadzę, lepiszcze oraz alkohol krótkołańcuchowy – etanol. Rozpuszczalnik odparowano w 120°C przy ciągłym mieszaniu gęstwy. Otrzymaną masę rozwałkowano, a z otrzymanego arkusza materiału elektrodowego wycięto elektrody o średnicy 10 mm, grubości 0,3 mm, które następnie wysuszono pod obniżonym ciśnieniem. Przygotowane elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym, oddzielono separatorem z włókniny szklanej. Naczynie wypełniono elektrolitem, który stanowił wodny roztwór mieszaniny selenocyjanianu potasu (KSeCN) oraz siarczanu(VI) potasu (K₂SO₄) o stężeniu 0,1 mol/L selenocyjanianu potasu (KSeCN) oraz 0,5 mol/L siarczanu(VI) potasu (K₂SO₄). Napięcie cyklicznej pracy kondensatora wynosiło 1,4 V, a pojemność osiągnęła wartość 109 F/g dla gęstości prądu 2 A/g. Gęstość energii wyniosła 7,4 Wh/kg.

Przykład II

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z materiału węglowego, którego struktura porowata charakteryzuje się dużym rozwinięciem zarówno mikroporów jak i mezoporów. Materiał przygotowano w następujący sposób: sadzę aktywowaną (80% wt.) połączono z sadzą (10% wt.) oraz lepiszczem (10% wt. 60% zawiesiny politetrafluoroetyleny w wodzie), następnie dodano etanolu, a całość mieszało do otrzymania homogennej gęstwy. Rozpuszczalnik odparowano, a przygotowaną masę poddano obróbce w celu otrzymania arkusza materiału elektrodowego o grubości 0,3 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 wodny roztwór wodny mieszaniny 0,1 mol/L selenocyjanianu potasu (KSeCN) oraz 0,5 mol/L siarczanu(VI) potasu (K₂SO₄). Wykorzystanie powyższego roztworu pozwoliło uzyskać napięcie cyklicznej pracy kondensatora elektrochemicznego równe 1,6 V oraz pojemność 117 F/g dla gęstości prądu 2 A/g. Gęstość energii wyniosła 10,4 Wh/kg.

Przykład III

Do wykonania elektrod kondensatora elektrochemicznego użyto sadzy aktywowanej (*ang. carbon black*) o rozwiniętej powierzchni. Przygotowano homogenną gęstwę zawierającą materiał aktywny, sadzę oraz lepiszcze (60% zawiesinę politetrafluoroetyleny w wodzie) w rozpuszczalniku organicznym. Rozpuszczalnik odparowano przez noc w temperaturze 120°C, ciągle mieszając. Następnie z otrzymanej gęstwy przygotowano arkusz materiału elektrodowego o grubości 0,3 mm, z którego wycięto tabletki o średnicy 10 mm, które wysuszono pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymane elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym i oddzielono separatorem z włókniny szklanej. Naczynie elektrochemiczne wypełniono elektrolitem, stanowiącym mieszaninę wodnego roztworu 0,5 mol/L selenocyjanianu

potasu (KSeCN) i 0,1 mol/L siarczanu(VI) potasu (K_2SO_4). Uzyskano napięcie pracy cyklicznej kondensatora równe 1,4 V, a pojemność 186 F/g dla gęstości prądu 2 A/g. Gęstość energii wyniosła 12,6 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 rozwiniętej powierzchni, sadzy oraz lepiszcza. Następnie elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym i oddzielono separatorem z włókniny szklanej. Jako elektrolit zastosowano wodny roztwór mieszaniny selenocyjanianu potasu (KSeCN) oraz siarczanu(VI) sodu (Na_2SO_4) o stężeniu każdej z soli 0,1 mol/L. Wykorzystanie tak przygotowanego roztworu pozwoliło uzyskać napięcie cyklicznej pracy kondensatora 1,6 V oraz pojemność bliską 130 F/g dla gęstości prądu 2 A/g. Gęstość energii wyniosła 11,5 Wh/kg.

Przykład V

Kondensator elektrochemiczny został złożony w układzie dwuelektrodowym. Zastosowano elektrody węglowe w formie tabletek o średnicy 10 mm i grubości 0,3 mm, które przygotowano mieszając ze sobą w alkoholu etylowym, sadzę aktywowaną (80% wt.) z sadzą (10% wt.), będącą czynnikiem poprawiającym przewodnictwo materiału elektrodowego, oraz z lepiszczem (10% wt.), stanowiącym 60% zawiesinę politetrafluoroetyleny w wodzie. Powstałą mieszaninę poddano mieszanemu podwyższonej temperaturze, do momentu całkowitego odparowania rozpuszczalnika, a następnie wykonano arkusz materiału elektrodowego, z którego wycięto tabletki. Otrzymane elektrody wysuszono w temperaturze 120°C pod zmniejszonym ciśnieniem. Elektrody węglowe oddzielone separatorem z włókniny szklanej, umieszczono w naczyniu elektrochemicznym i wypełniono elektrolitem, stanowiącym wodny roztwór mieszaniny 0,05 mol/L selenocyjanianu potasu (KSeCN) oraz 1 mol/L siarczanu(VI) litu (Li_2SO_4). Zastosowanie powyższego elektrolitu pozwoliło uzyskać napięcie pracy cyklicznej 1,4 V oraz pojemność 115 F/g dla gęstości prądu 2 A/g. Gęstość energii wyniosła 7,8 Wh/kg.

Przykład VI

W celu sporządzenia materiału elektrodowego, zmieszano materiał 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 wodny roztwór mieszaniny selenocyjanianu potasu (KSeCN) o stężeniu 1 mol/L oraz siarczanu(VI) litu (Li_2SO_4) o stężeniu 0,5 mol/L, co pozwoliło osiągnąć napięcie pracy cyklicznej równe 1,3 V oraz pojemność rzędu 195 F/g dla gęstości prądu 2 A/g. Gęstość energii wyniosła 11,4 Wh/kg.

W innych wariantach wynalazku elektrolit może stanowić także wodny roztwór mieszaniny selenocyjanianu sodu (NaSeCN) lub litu (LiSeCN) o stężeniu 1 mol/L oraz siarczanu(VI) litu (Li_2SO_4), sodu (Na_2SO_4) lub potasu (K_2SO_4) o stężeniu 0,5 mol/L.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kondensator elektrochemiczny działający w elektrolicie wodnym, którego oddzielone separatorem elektrody wykonane są z materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni właściwej, korzystnie 2000 m²/g, **znamienny tym**, że elektrolit wodny o właściwościach redoks stanowi mieszanina anionów selenocyjanianowego oraz siarczanowego(VI), o stężeniach od 0,05 mol/L selenocyjanianu metalu alkalicznego oraz 1 mol/L siarczanu(VI) metalu alkalicznego do 1 mol/L selenocyjanianu metalu alkalicznego oraz 0,1 mol/L siarczanu(VI) metalu alkalicznego.
2. Kondensator elektrochemiczny według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrolit wodny o właściwościach redoks stanowi mieszanina o stężeniu 0,1 mol/L selenocyjanianu metalu alkalicznego oraz 0,5 mol/L siarczanu(VI) metalu alkalicznego, gdzie metal alkaliczny to potas lub sód lub lit.
3. Kondensator elektrochemiczny według zastrz. 2, **znamienny tym**, że elektrolit wodny o właściwościach redoks stanowi wodny roztwór mieszaniny selenocyjanianu potasu oraz siarczanu(VI) potasu.