

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236802**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **413682**

(22) Data zgłoszenia: **26.08.2015**

(51) Int. Cl.

H01G 9/035 (2006.01)

H01G 9/022 (2006.01)

H01G 11/54 (2013.01)

(54)

Kondensator elektrochemiczny z elektrolitem żelowym

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

27.02.2017 BUP 05/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

22.02.2021 WUP 04/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

ELŻBIETA FRĄCKOWIAK, Poznań, PL

KRZYSZTOF FIC, Poznań, PL

ADAM KOŁODZIEJ, Łęčna, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Marcin Walkowiak

PL 236802 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kondensator elektrochemiczny z elektrolitem żelowym na bazie biopolimeru agar-agar, mający zastosowanie jako układ do magazynowania energii.

Kondensator elektrochemiczny, zwany też superkondensatorem, gromadzi ładunek w podwójnej warstwie elektrycznej w wyniku oddziaływań elektrostatycznych będących skutkiem przyłożonej do elektrod różnicy potencjałów. Charakter tych oddziaływań determinuje szybkie procesy ładowania i wyładowania kondensatora, a tym samym ich zastosowanie w układach, które wymagają dużej ilości energii w krótkim czasie. Jak dotąd kondensatory elektrochemiczne znalazły zastosowanie w tramwajach, samolotach oraz pojazdach hybrydowych. Ważną zaletą superkondensatorów jest możliwość ich ponownego naładowania w bardzo krótkim czasie (poniżej jednej sekundy) oraz wysoka stabilność w trakcie pracy cyklicznej; nowoczesne kondensatory elektrochemiczne mogą być poddawane procesowi ładowania i wyładowania kilkaset tysięcy razy, bez znaczącej utraty pojemności.

Ilość energii gromadzonej przez superkondensatory jest wciąż stosunkowo niska w porównaniu do innych układów do tego przeznaczonych, np. ogniw elektrochemicznych. Stąd też obecny rozwój technologiczny superkondensatorów koncentruje się na poprawie parametrów pojemnościowych i napięciowych, ściśle związanych z elektrolitem. Elektrolit kondensatora elektrochemicznego powinien charakteryzować się wysokim przewodnictwem, szerokim oknem elektrochemicznym oraz dużą mobilnością tworzących go jonów. Ze względu na jego ciekłą postać istnieje jednak możliwość niekontrolowanej utraty elektrolitu. Ta niepożądana cecha spowodowała zastosowanie elektrolitów polimerowych, w których jony elektrolitu znajdują się w stałej, polimerowej membranie. Każdy superkondensator zawiera oddzielone separatorem elektrody węglowe operujące w elektrolicie. Wśród powszechnie stosowanych elektrolitów można wyróżnić trzy główne grupy: elektrolity wodne, elektrolity organiczne oraz ciecze jonowe.

Wodne roztwory elektrolitów stanowią zróżnicowaną grupę, której wspólną cechą jest wysoka wartość przewodnictwa i relatywnie elektrochemiczne wąski zakres napięcia pracy. Do najczęściej stosowanych należą wodne roztwory kwasu siarkowego (VI) [Burke A., *R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. Electrochimica Acta*, 2007, 53, 1083–1091], wodorotlenku potasu [Sun X., Zhang H., Zhang D., Ma Y., *A comparative study of activated carbon-based symmetric supercapacitors in Li₂SO₄ and KOH aqueous electrolytes. Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16, 2597–2603] oraz soli o charakterze obojętnym, np. siarczanu (VI) litu [Yang X., He Y.-S., Jiang G., Liao X.-Z., Ma Z.-F., *High voltage super capacitors using hydrated graphene film in a neutral aqueous electrolyte. Electrochemistry Communications*, 2011, 13(11), 1166–1169] czy jodku potasu [Lota G., Frąckowiak E., *Striking capacitance of carbon/iodide interface. Electrochemistry Communications*, 2009, 11, 87–90]. Ich zastosowanie, ze względu na dość niskie napięcie pracy (zbliżone do napięcia rozkładowego wody, tj. 1,23 V) ograniczone jest do układów wymagających relatywnie niskiej gęstości energii. Jednak ze względu na niską cenę i możliwość pracy w warunkach standardowych stanowią interesującą i wciąż rozwijaną gałąź technologii kondensatorowej.

Kolejną grupę elektrolitów stanowią roztwory związków jonowych w rozpuszczalnikach organicznych, zwane elektrolitami organicznymi. Do najczęściej stosowanych solwentów należą węglany etylenu i propylenu [Hahn M., Kotz R., Gallay R., Siggel A., *Pressure evolution in propylene carbonate based electrochemical double layer capacitors. Electrochimica Acta*, 2006, 52(4), 1709–1712]. Układy operujące w elektrolitach organicznych charakteryzują się wysoką gęstością energii, lecz postrzegane są jako nieprzyjazne środowisku i niebezpieczne dla użytkownika, głównie ze względu na toksyczność i palność wspomnianych rozpuszczalników.

Relatywnie nową grupę elektrolitów stanowią ciecze jonowe, czyli ciecze składające się wyłącznie z jonów, pozbawionych rozpuszczalnika. Uznawane są za ekologiczną alternatywę dla elektrolitów organicznych ze względu na niską prężność pary i porównywalny elektrochemiczny zakres napięcia pracy, jednakże ich cena jest barierą dla rozwiązań aplikacyjnych. Ponadto, podobnie jak elektrolity organiczne, ciecze jonowe wymagają w czasie produkcji atmosfery pozbawionej wilgoci i tlenu, co generuje ogromne koszty operacyjne.

Jednym z istotnych aplikacyjnych aspektów działania kondensatorów elektrochemicznych jest możliwość wycieku elektrolitu, która ma istotny wpływ na pracę urządzenia. Dlatego też, jako alternatywę dla konwencjonalnych elektrolitów zaproponowano użycie elektrolitów polimerowych.

Jednym z pierwszych i zarazem najważniejszych rozwiązań tego typu jest zastosowanie polialkoholu winylowego (PVA) jako matrycy polimerowej dla wodorotlenku potasu [Lewandowski A., Zajder M., Frąckowiak E., Beguin F., *Supercapacitor based on activated carbon and polyethylene oxide-*

KOH-H₂O polymer electrolyte. Electrochimica Acta, 2001, 46, 2777–2780] oraz kwasu siarkowego (VI) [Senthilkumar S. T., KalaiSelvan R., Ponpandian N., Melo J. S., *Redox additive aqueous polymer gel electrolyte for an electric double layer capacitor. RSC Advances*, 2012, 2, 8937–8940]. Rozwiązania te jednak nie były pozbawione wad; pierwsze z nich wymagało użycia poli(tlenku etylenu) jako stabilizatora, drugie natomiast użycia dihydroksybenzenu jako czynnika polepszającego własności pojemnościowe. Ponadto PVA, jako polimer syntetyczny nie jest obojętny dla środowiska a dodatkowy koszt składnika limituje jego aplikację na szeroką skalę. Wiele prac zostało poświęconych zastosowaniu powszechnie występujących biopolimerów jako membran dla elektrolitów wodnych oraz cieczy jonowych. Najwięcej uwagi poświęcono celulozie [Yamazaki S., Takegawa A., Kaneko Y., Kadokawa J., Yagamata M., Ishikawa M., *An acidic cellulose-chitin hybrid gel as novel electrolyte for an electric double layer capacitor. Electrochemistry Communications*, 2009, 11, 68–70], chitosanowi [Yagamata M., Soeda K., Ikebe S., Yamazaki S., Ishikawa M., *Chitosan-based gel electrolyte containing an ionic liquid for high-performance nonaqueous super capacitors. Electrochimica Acta*, 2013, 100, 275–280] (membrany dla cieczy jonowych) oraz agarozie [Moon W. G., Kim G. P., Lee M., Song H. D., Yi J., *A biodegradable gel electrolyte for use in high performance flexible supercapacitors. ACS Applied Materials interfaces*, 2015, 7, 3503–3511] (membrana dla elektrolitów wodnych).

Istotą wynalazku jest kondensator elektrochemiczny z elektrolitem żelowym, którego elektrody wykonane są z węgla aktywnego o rozwiniętej powierzchni co najmniej 200 m²/g, pracujący w elektrolicie o charakterze obojętnym, w którym elektrolit stanowi żelowa membrana polimerowa na bazie agar-agar będąca matrycą dla soli o pH w zakresie 5–9, korzystnie 6. Elektroda dodatnia umieszczona jest w elektrolicie w postaci membrany polimerowej na bazie agar-agar będącej matrycą dla jodku potasu, a elektroda ujemna umieszczona jest w elektrolicie w postaci membrany polimerowej na bazie agar-agar będącej matrycą siarczanu (VI) sodu, przy czym elektrody rozdzielają się separatorem.

Istota zatem przejawia się w zastąpieniu konwencjonalnego ciekłego elektrolitu przez biodegradowalny i przyjazny środowisku elektrolit polimerowy o zachowanej aktywności faradajowskiej, w odróżnieniu od innych zawierający w swojej strukturze agar-agar. Agar-agar jest substancją otrzymywaną z alg morskich. W jego strukturze można wyróżnić dwa składowe elementy strukturalne: liniową agarozę oraz małowcząsteczkową agaropektynę. Jest surowcem naturalnym, w pełni degradowanym oraz ekonomicznym. Zastosowanie agar-agar pozwoliło na stworzenie elektrolitu polimerowego przyjaznego środowisku naturalnemu. Niemniej jednak stabilność żelu wymaga zastosowania elektrolitów o pH obojętnym (pH 5–9) przez co wykonanie elektrolitu żelowego z zastosowaniem roztworów kwaśnych i alkalicznych nie przynosi oczekiwanych rezultatów.

Kondensator elektrochemiczny składający się z dwóch elektrod węglowych, separatora oraz elektrolitu w postaci roztworu soli umieszczonego w membranie z agar-agar charakteryzuje się następującymi korzyściami technicznymi i ekonomicznymi:

- wysokim napięciem stabilnej pracy (do 1,6 V)
- wysoką wydajnością procesu ładowania/wyładowania (powyżej 95%)
- ograniczeniem niekontrolowanej utraty elektrolitu
- ograniczeniem niekontrolowanej utraty cząsteczkowego jodu generowanego podczas procesu ładowania; zostaje on zmagazynowany w membranie polimerowej
- możliwością zastosowania jednocześnie dwóch elektrolitów w jednym układzie
- montaż nie wymaga atmosfery gazu obojętnego, co istotnie redukuje koszty urządzenia

Charakterystyka pracy urządzenia w przykładach wykonania z zastosowaniem wynalazku, tj. na elektrolicie w postaci polimerowej membrany zawierającym agar-agar przedstawiona jest na rysunku na którym, fig. 1 przedstawia maksymalne napięcie pracy kondensatora z asymetrycznym elektrolitem polimerowym jodek potasu/siarczan (VI) sodu, fig. 3 – zależność pojemności układu od gęstości prądu wyładowania dla układów sam jodek potasu do jodek potasu/siarczan (VI) sodu, fig. 4 pokazuje spektrum elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej urządzenia dla dwóch układów. Fig. 5 natomiast przedstawia schemat ideowy kondensatora.

P r z y k ł a d

W przykładzie realizacji elektrody 3 (elektroda dodatnia) i 4 (elektroda ujemna) kondensatora elektrochemicznego 1 wykonano z węgla aktywnego o rozwiniętej powierzchni (85%), sadzy acetylenowej (5%) oraz politetrafluoroetyleny (10%). Elektrolit 2 elektrody 1 w postaci membrany polimerowej zawierającej jodek potasu otrzymano przez rozpuszczenie agar-agar w wodzie, a następnie dodanie jodku potasu. Następnie z mieszaniny usunięto nadmiar niezwiązanej przez polimer wody. Natomiast elektrolit 2 elektrody 4 w postaci membrany polimerowej zawierającej siarczan (VI) sodu otrzymano

przez rozpuszczenie agar-agar w wodzie, a następnie dodanie odpowiedniej soli – siarczanu (VI) sodu. Następnie z mieszaniny usunięto nadmiar niezwiązanej przez polimer wody. Kondensator 1 zmontowano przez naniesienie elektrolitów polimerowych 2 na elektrody 3 i 4, oraz oddzielenie ich separatorem 5.

Zastrzeżenie patentowe

1. Kondensator elektrochemiczny z elektrolitem żelowym zawierający elektrody wykonane z węgla aktywnego o rozwiniętej powierzchni co najmniej $200 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz elektrolit o charakterze obojętnym **znamienny tym**, że elektrolit (2) stanowi żelowa membrana polimerowa na bazie agar-agar będąca matrycą dla soli o pH w zakresie 5–9, korzystnie 6, przy czym elektroda dodatnia (3) umieszczona jest w elektrolicie (2) w postaci membrany polimerowej na bazie agar-agar będącej matrycą dla jodku potasu, a elektroda ujemna (4) umieszczona jest w elektrolicie (2) w postaci membrany polimerowej na bazie agar-agar będącej matrycą siarczanu (VI) sodu, przy czym elektrody rozdziela się separatorem (5).

Rysunki

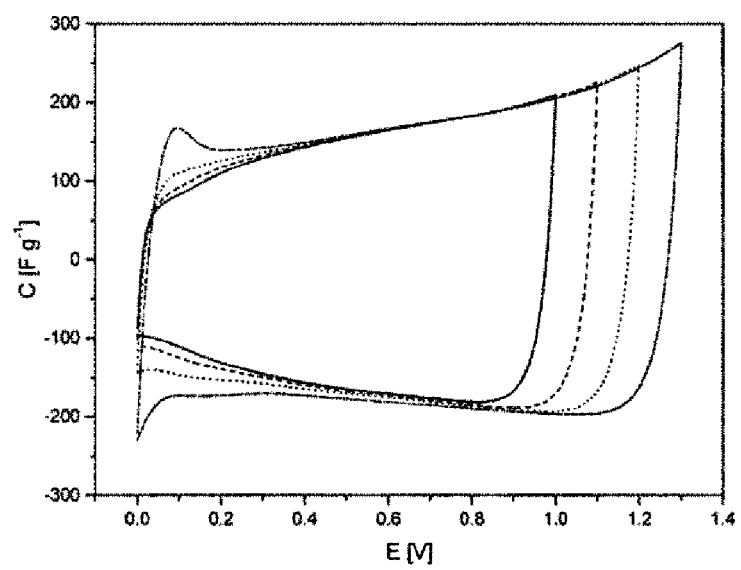


Fig. 1

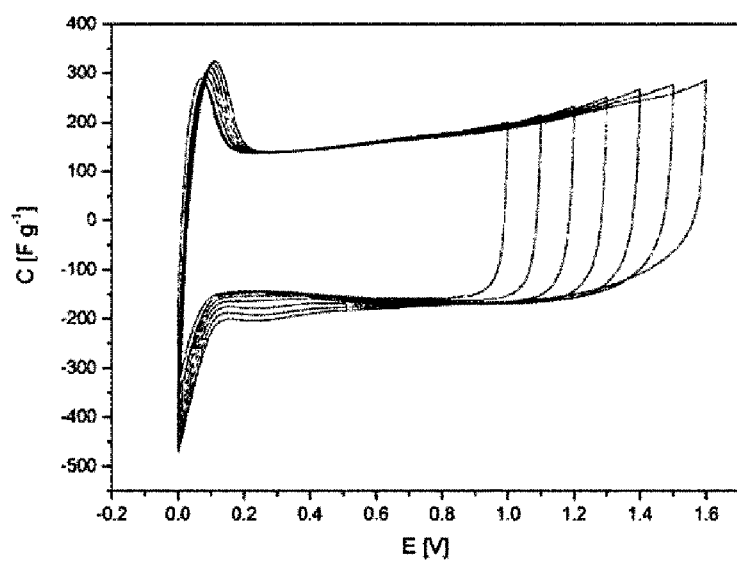


Fig. 2

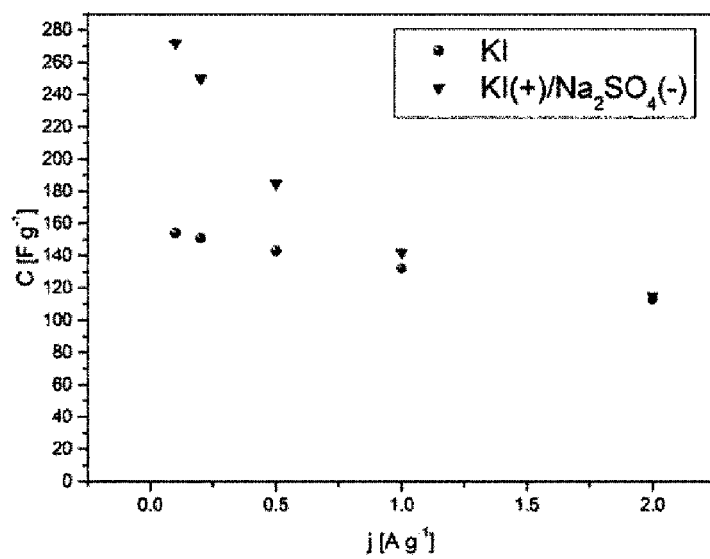


Fig. 3

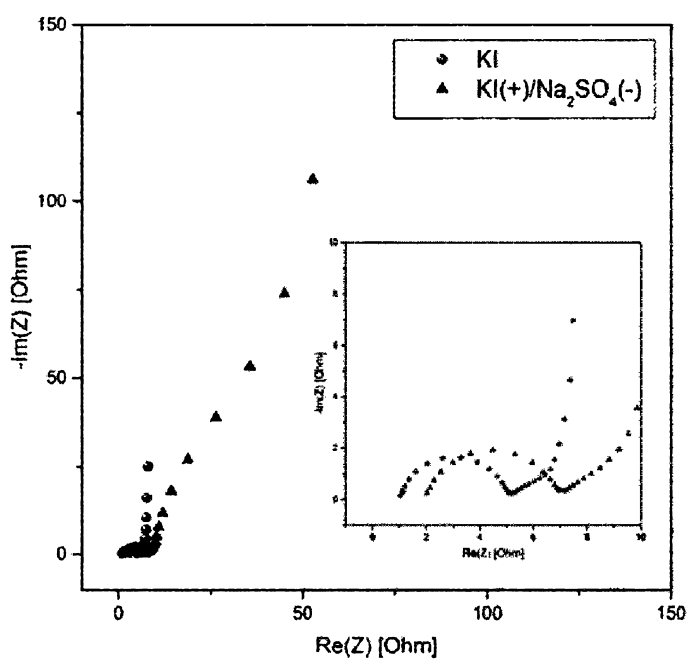


Fig. 4

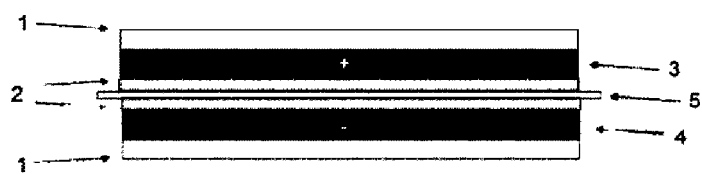


Fig. 5