

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237460**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **418770**

(22) Data zgłoszenia: **20.09.2016**

(51) Int. Cl.

**H01G 9/022 (2006.01)**

**H01G 9/035 (2006.01)**

**H01G 11/54 (2013.01)**

(54)

**Kondensator elektrochemiczny**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**26.03.2018 BUP 07/18**

(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 237460 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kondensator elektrochemiczny pracujący w wodnym roztworze zawierającym anion tiocyjanianowy oraz anion siarczanowy(VI), w szczególności w wodnym roztworze tiocyjanianu potasu oraz siarczanu(VI) potasu, jako elektrolicie o zwiększonym napięciu pracy oraz właściwościach redoks, mający zastosowanie jako urządzenie do magazynowania energii.

Urządzenia do magazynowania energii pełnią bardzo ważną rolę w życiu codziennym każdego człowieka. Znajdują one zastosowanie zarówno w środkach transportu (samolotach – zasilając systemy bezpieczeństwa wykorzystywane podczas awaryjnego lądowania; pojazdach hybrydowych: samochodach osobowych i ciężarówkach – dostarczając energię do rozruchu silnika i przyspieszania oraz tramwajach miejskich jako alternatywne źródło zasilania) jak i urządzeniach przenośnych, takich jak laptopy, tablety, telefony komórkowe, aparaty oraz kamery. Wraz z rozwojem nowych technologii oczekuje się, iż urządzenia przenośne będą pracować coraz dłużej bez konieczności ich częstego ładowania. Wymaga to znacznej poprawy wydajności zasilających je urządzeń do magazynowania energii, czyli zwiększenia ich pojemności oraz gęstości energii przy jednoczesnym skróceniu czasu ładowania (większa gęstość mocy).

Obecnie, jednym z wiodących systemów do magazynowania energii elektrycznej, zaraz obok akumulatorów litowo-jonowych, są kondensatory elektrochemiczne (KE), nazywane również superkondensatorami lub ultrakondensatorami. KE charakteryzują się wysokimi wartościami pojemności, krótkim czasem ładowania/wyładowania mierzonym w ułamkach sekund, oraz dużą gęstością mocy. Niemniej jednak gęstość energii KE jest znacznie niższa niż wiodących na rynku akumulatorów litowo-jonowych. Dlatego, dalszy rozwój KE i zwiększenie ich komercyjnej atrakcyjności wymaga poprawy tego parametru. Ponadto, wymagane jest, aby rozwijane technologie były przyjazne dla środowiska, zatem materiały stosowane w kondensatorach elektrochemicznych powinny charakteryzować się niską toksycznością oraz szkodliwością dla środowiska, jak i możliwością ich późniejszego recyklingu.

Magazynowanie energii w KE może zachodzić w dwojaki sposób:

- poprzez akumulację jonów na granicy faz elektroda/elektrolit w podwójnej warstwie elektrycznej (PWE),
- poprzez szybkie i odwracalne reakcje faradajowskie generujące tzw. pseudopojemność, która pozwala na zwiększenie ładunku zakumulowanego w kondensatorze elektrochemicznym.

W przypadku gromadzenia jonów w podwójnej warstwie elektrycznej, bardzo ważny jest dobór odpowiedniego materiału elektrodowego, który determinuje wartość pojemności ( $C$ ) osiąganą przez KE. Pojemność KE może być wyrażona równaniem:

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

gdzie,  $\epsilon$  oznacza stałą dielektryczną,  $S$  powierzchnię granicy faz elektroda/elektrolit, natomiast  $d$  grubość podwójnej warstwy elektrycznej. Tak więc, im większa powierzchnia granicy faz elektroda/elektrolit ( $S$ ), tym więcej ładunku można zgromadzić w KE. Dlatego, jako materiały elektrodowe w KE stosuje się węgle aktywne o wysokim stopniu porowatości posiadające dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą rzędu 500–2500 m<sup>2</sup>/g. Ponadto, zwiększenie ładunku zakumulowanego w KE można osiągnąć poprzez zmniejszenie grubości PWE, co realizowane jest poprzez dobór węgla aktywnego o wielkości porów zbliżonej do wielkości jonów elektrolitu. W związku z powyższym, kondensator elektrochemiczny jest w stanie zmagazynować ładunek rzędu setek faradów (F), podczas gdy ładunek zgromadzony w klasycznym kondensatorze mierzony jest w pikofaradach (1 pF = 10<sup>-12</sup> F).

Jak już wspomniano, kluczowym wymaganiem do realizacji zwiększenia wydajności pracy KE jest poprawa gęstości energii. Jest ona proporcjonalnie zależna od pojemności ( $C$ ) oraz kwadratu napięcia pracy ( $U$ ) zgodnie z poniższym równaniem:

$$E = \frac{1}{2} CU^2$$

Zatem cel ten można zrealizować poprzez zwiększenie pojemności KE, a w szczególności poprzez poszerzenie napięcia pracy, które jest elementem potęgowanym. Na wartość napięcia ogromny

wpływ ma zastosowany elektrolit. Wyróżnia się trzy rodzaje elektrolitów (F. Beguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frąckowak, Adv. Mater., 26 (2014) 2219/2251):

- stosowane komercyjnie elektrolity organiczne – charakteryzujące się napięciem pracy na poziomie 2,7–2,8 V (przy zastosowaniu węgla aktywnego jako materiału elektrodowego i acetonitrylu jako rozpuszczalnika); pomimo iż dostarczają relatywnie wysokich wartości gęstości energii oraz gęstości mocy są one szkodliwe dla środowiska, ze względu na zawartość lotnego i łatwopalnego rozpuszczalnika organicznego;
- ciecze jonowe – osiągające napięcie pracy 3,0–3,4 V (dla elektrod wykonanych z węgla aktywnego), ich wadą jest stosunkowo wysoki koszt i niska gęstość mocy;
- elektrolity wodne – stanowiące roztwory wodne kwasów, wodorotlenków lub soli, ich napięcie pracy jest ograniczone wartością teoretycznego napięcia rozkładu wody (1,23 V), jednak w przypadku kwasowych i zasadowych elektrolitów maksymalne napięcie (na węglu aktywnym) wynosi 0,7–0,8 V, natomiast dla neutralnych soli siarczanowych metali alkalicznych aż 1,6–2,0 V.

Warto zaznaczyć, że elektrolity wodne, pomimo niewielkich wartości napięcia pracy, posiadają szereg zalet, do których można zaliczyć wysokie stężenie jonów, a co za tym idzie bardzo dobre przewodnictwo jonowe. Dzięki temu możliwe jest osiągnięcie wysokich wartości gęstości mocy kondensatora elektrochemicznego. Co więcej, koszt elektrolitów wodnych jest znacznie niższy w porównaniu z elektrolitami organicznymi oraz cieczami jonowymi, a proces wytwarzania takich kondensatorów jest mniej skomplikowany, gdyż nie wymaga korzystania z atmosfery ochronnej gazu inertnego. Ponadto, KE na bazie elektrolitów wodnych są bardziej ekologiczne, gdyż nie ma konieczności stosowania lotnych i łatwopalnych rozpuszczalników organicznych.

W celu poprawy charakterystyki pracy kondensatora elektrochemicznego, powstała koncepcja opierająca się na połączeniu roztworu neutralnej soli nieorganicznej, pozwalającej na poszerzenie napięcia pracy KE, oraz roztworu o właściwościach redoks generującego tzw. pseudopojemność, zwiększającego pojemność KE.

Istotą wynalazku jest kondensator elektrochemiczny działający w elektrolicie wodnym, którego oddzielone separatorem elektrody wykonane są z materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni właściwej rzędu 2000 m<sup>2</sup>/g, charakteryzujący się tym, że elektrolit o właściwościach redoks stanowi mieszanina anionów tiocyjanianowego oraz siarczanowego(VI), o stężeniach od 0,05 mol/L do 0,2 mol/L tiocyjanianu metalu alkalicznego i 0,5 mol/L siarczanu(VI) metalu alkalicznego. Korzystnym jest kiedy elektrolit stanowi wodny roztwór tiocyjanianu potasu oraz 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 aż do 1,4 V, 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 siarczanowej (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.

#### **P r z y k ł a d I**

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z sadzy aktywowanej (*ang. carbon black*) jako materiału aktywnego, politetrafluoroetyleny jako lepiszcza (60% wt. zawiesina PTFE w wodzie) oraz sadzy jako dodatku zwiększającego przewodnictwo materiału elektrodowego. Dodając do nich alkohol krótkołańcuchowy jako rozpuszczalnik przygotowano gęstwą, którą mieszano przez 12 godzin. Następnie rozpuszczalnik odparowano w 120°C, a przygotowany materiał poddano obróbce formując arkusz materiału elektrodowego o grubości 0,3 mm, z którego wycięto elektrody o średnicy 10 mm. Wysuszone elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym i rozdzielono separatorem z włókniyny szklanej. Naczynie wypełniono elektrolitem. Jako elektrolitu użyto wodnego roztworu zawierającego 0,05 mol/L tiocyjanianu potasu (KSCN) oraz 0,5 mol/L siarczanu(VI) potasu (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Pozwoliło to na uzyskanie napięcia pracy cyklicznej równego 1,4 V oraz pojemności 57 F/g dla gęstości prądu 2 A/g. Gęstość energii wyniosła 3,9 Wh/kg.

### Przykład II

Kondensator elektrochemiczny został złożony w układzie dwuelektrodowym. Zastosowano elektrody węglowe w formie tabletek o grubości 0,3 mm i średnicy 10 mm, które przygotowano mieszając w etanolu sadzę aktywowaną (80% wt.), sadzę (10% wt.) oraz lepiszcze (10% wt. 60% wt. zawiesinę politetrafluoroetyleny w wodzie). Uzyskano homogenną gęstwę, z której następnie odparowano rozpuszczalnik w 120°C. Przygotowaną masę rozwałkowano tworząc arkusz materiału elektrodowego, z którego wycięto elektrody, które wysuszono pod obniżonym ciśnieniem. Rozdzielone separatorem elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym, które następnie nasączono elektrolitem. Jako elektrolitu użyto wodnego roztworu zawierającego 0,05 mol/L tiocyjanianu potasu (KSCN) oraz 0,5 mol/L siarczanu(VI) potasu (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Pozwoliło to na uzyskanie napięcia pracy cyklicznej równego 1,6 V oraz pojemności 63 F/g dla gęstości prądu 2 A/g. Gęstość energii wyniosła 5,6 Wh/kg.

### Przykład III

Elektrody kondensatora elektrochemicznego w formie tabletek o grubości 0,3 mm i średnicy 10 mm wykonano z sadzy aktywowanej (*ang. carbon black*) o rozwiniętej powierzchni. Pierwszym etapem było przygotowanie homogennej gęstwy, zawierającej materiał aktywny (sadzę aktywowaną), sadzę oraz lepiszcze (60% wt. zawiesinę politetrafluoroetyleny w wodzie) w etanolu. Następnie, przy ciągłym mieszanii, rozpuszczalnik odparowano w podwyższonej temperaturze. Otrzymany materiał rozwałkowano, wycięto elektrody i wysuszono je w temperaturze 120°C pod obniżonym ciśnieniem. Tak wykonane elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym, oddzielając je separatorem z włókniny szklanej. Naczynie elektrochemiczne wypełniono elektrolitem – wodnym roztworem zawierającym 0,1 mol/L tiocyjanianu potasu (KSCN) oraz 0,5 mol/L siarczanu(VI) potasu (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Zastosowanie powyższego elektrolitu pozwoliło uzyskać napięcie pracy cyklicznej 1,4 V oraz pojemność 66 F/g dla gęstości prądu 2 A/g. Gęstość energii wyniosła 4,5 Wh/kg.

### Przykład IV

Aby przygotować materiał elektrodowy zmieszano materiał aktywny (sadzę aktywowaną), sadzę oraz lepiszcze (60% wt. zawiesinę politetrafluoroetyleny w wodzie) w alkoholu krótkołańcuchowym, stanowiącym rozpuszczalnik, który po połączeniu substratów odparowano. Tak otrzymany materiał rozwałkowano, uzyskując arkusz o grubości 0,3 mm, z którego wycięto elektrody w formie tabletek o średnicy 10 mm. Elektrody wysuszono, a następnie umieszczono w naczyniu elektrochemicznym i oddzielono separatorem z włókniny szklanej. Jako elektrolit użyto wodny roztwór zawierający 0,2 mol/L tiocyjanianu potasu (KSCN) oraz 0,5 mol/L siarczanu(VI) potasu (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Zastosowanie powyższego elektrolitu pozwoliło uzyskać napięcie pracy cyklicznej 1,4 V oraz pojemność 69 F/g dla gęstości prądu 2 A/g. Gęstość energii wyniosła 4,7 Wh/kg.

W alternatywnych wariantach realizacji elektrolitu według wynalazku możliwe jest stosowanie dowolnej kombinacji tiocyjanianu litu, sodu, potasu, rubidu, cezu lub fransu wraz siarczanem(VI) litu, sodu, potasu, rubidu, cezu lub fransu.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Kondensator elektrochemiczny działający w elektrolicie wodnym, którego oddzielone separatorem elektrody wykonane są z materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni właściwej rzędu 2000 m<sup>2</sup>/g, **znamienny tym**, że elektrolit o właściwościach redoks stanowi mieszanina anionów tiocyjanianowego oraz siarczanowego(VI), o stężeniach od 0,05 mol/L do 0,2 mol/L tiocyjanianu metalu alkalicznego i 0,5 mol/L siarczanu(VI) metalu alkalicznego.
2. Kondensator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrolit o właściwościach redoks stanowi mieszanina tiocyjanianu potasu oraz siarczanu(VI) potasu.