

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **240849**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426171**

(22) Data zgłoszenia: **02.07.2018**

(51) Int.Cl.

H01G 11/54 (2013.01)

H01G 9/022 (2006.01)

H01G 9/035 (2006.01)

(54)

Kondensator elektrochemiczny

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

13.01.2020 BUP 02/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

13.06.2022 WUP 24/22

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

GRZEGORZ LOTA, Poznań, PL

ŁUKASZ KOLANOWSKI, Poznań, PL

**JAROSŁAW WOJCIECHOWSKI,
Koziegłowy, PL**

MAŁGORZATA GRAŚ, Kórnik, PL

PL 240849 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kondensator elektrochemiczny pracujący w modyfikowanym elektrolicie.

Kondensatory elektrochemiczne (superkondensatory) są urządzeniami zdolnymi do magazynowania energii w podwójnej warstwie elektrycznej tworzącej się na granicy faz elektroda/elektrolit. Dodatnio naładowane jony (kationy) są przyciągane elektrostatycznie na elektrodzie polaryzowanej ujemnie, natomiast aniony na elektrodzie polaryzowanej dodatnio. Elektrody są oddzielone od siebie separatorem w celu uniknięcia zwarcia i zanurzone w roztworze elektrolitu. Im bardziej rozwinięta i dostępna dla jonów powierzchnia rzeczywista elektrody, tym większy zgromadzony ładunek, a więc i pojemność.

Superkondensatory charakteryzują się wysoką gęstością mocy, a także, możliwością ładowania dużymi wartościami prądu. Z powodzeniem mogą więc zabezpieczać akumulatory przed niekorzystnymi obciążeniami szczytowymi. Ponadto, superkondensatory są wykorzystywane w systemach zasilania awaryjnego czy układach hamulcowych z odzyskiem energii.

Najczęściej wykorzystywanymi materiałami elektrodowymi kondensatora są nietoksyczne materiały węglowe, np. węgle aktywne, nanorurki węglowe, aerozele, grafen. Rodzaj użytego materiału elektrodowego, rozwinięcie jego powierzchni rzeczywistej, rozkład porów oraz przewodnictwo decydują o pojemności całego kondensatora (E. Frąckowiak, Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 2007: 1774–1785).

Wzrost pojemności można uzyskać również w wyniku zachodzących reakcji redoks z udziałem grup funkcyjnych obecnych na powierzchni materiału węglowego. Wytworzenie grup funkcyjnych jest możliwe poprzez wprowadzenie dodatkowych heteroatomów takich jak tlen czy azot (G. Lota, K. Lota, E. Frąckowiak, Electrochem. Commun. 9, 2007: 1828–1832). Korzystny efekt pojemnościowy można uzyskać też poprzez efekty pseudopojemnościowe związane z szybkimi procesami faradajowskimi tlenków metali przejściowych (K. Darowicki, K. Andrearczyk, P. Slepski, A. Sierczynska, G. Lota, K. Fic, K. Lota, Int. J. Electrochem. Sci. 9, 2014: 1702–1714) czy polimerów przewodzących (V. Khomenko, E. Frąckowiak, F. Beguin, Electrochim. Acta 50, 2005: 2499–2506).

Oprócz modyfikacji materiałów elektrodowych istnieje możliwość poprawy działania kondensatora przez wybór roztworu elektrolitu lub dodatku do elektrolitu, w którym pod wpływem polaryzacji zachodzą reakcje redoks. O zasadności takiego rozwiązania mogą świadczyć następujące zgłoszenia patentowe: P.386352 Elżbieta Frąckowiak, John R. Miller, Grzegorz Lota „Kondensator elektrochemiczny pracujący w wodnych roztworach jodków”, P.398365 Elżbieta Frąckowiak, Grzegorz Lota, Krzysztof Fic, Mikołaj Meller „Kondensator elektrochemiczny pracujący w roztworach dihydroksybenzenów i jonów bromkowych”. W niniejszym wynalazku do tego celu wybrano tiomocznik, zdolny do odwracalnej reakcji utleniania/redukcji w trakcie pracy elektrochemicznej o wzorze wskazanym na fig. 1.

Aktywność elektrochemiczna opisana równaniem (1) pozwala na uzyskanie dodatkowej pseudopojemności kondensatora, około 130 F/g dla umiarkowanych reżimów ładowania/wyładowania. Dodatkowo, napięcie pracy ok. 1,6 V pozwala na uzyskanie wartości energii, około 18 Wh/kg.

Tiomocznik będący analogiem mocznika (zawiera atom siarki zamiast atomu tlenu) oraz jego pochodne są wykorzystywane do otrzymywania półproduktów w przemyśle barwników, w procesie przyspieszania wulkanizacji kauczuku, a także jako inhibitory korozji. Zastosowanie wodnego roztworu tiomocznika jako środka do ługowania złota jest szeroko opisane w literaturze (S. Sahu, P. Rani Sahoo, S. Patel, B. K. Mishra, J. Sulfur Chem. 32, 2011: 171–197).

Według najlepszej wiedzy twórców, nie ma doniesień literaturowych na temat wykorzystania elektrolitów z dodatkiem tiomocznika do zastosowań w kondensatorze elektrochemicznym.

Istotą wynalazku jest kondensator elektrochemiczny wykorzystujący elektrody z materiału węglowego, pracujący w elektrolicie, charakteryzujący się tym, że w elektrolicie znajduje się tiomocznik w ilości 40 mmol/L do 400 mmol/L, korzystnie 160 mmol/L.

Korzystnym jest gdy elektrolitem jest roztwór wodny albo organiczny albo cieczy jonowej.

Korzystnym jest również, że materiałem węglowym jest węgiel aktywny albo warstwy, grafenowe i poligrafenowe albo nanorurki węglowe albo nanostrukturalny węgiel amorficzny.

Dzięki zastosowaniu powyższego rozwiązania uzyskano następujące efekty techniczno-użytkowe:

- napięcie pracy równe 1,6 V;
- gęstość energii ok. 18 Wh/kg;
- wysoka wydajność elektryczna oraz praca cykliczna;
- możliwość obciążania dużymi gęstościami prądu (rzędu 20 A/g);

- roztwór elektrolitu jest neutralny o pH bliskim 7, co umożliwia szerszy wybór kolektorów prądowych.

P R Z Y K Ł A D 1

Przykład przedstawia korzystny wpływ na właściwości pojemnościowe kondensatora elektrochemicznego, po dodaniu 80 mmol/L tiomocznika do 1 mol/L roztworu siarczanu sodu. Materiał elektrodowy stanowi handlowo dostępny węgiel aktywny Kuraray YP 80F (Japan).

Elektrody kondensatora elektrochemicznego w kształcie tabletek o masie 10 mg i powierzchni geometrycznej 1,13 cm² składają się z 85% wag. węgla aktywnego, 10% wag. materiału wiążącego i w 5% wag. sadzy acetylenowej.

Badania elektrochemiczne prowadzi się w dwuelektrodowym naczyniu elektrochemicznym. Parametry pracy kondensatora wyznacza się za pomocą następujących technik badawczych: woltamperometrii cyklicznej (1–100 mV/s) oraz galwanostatycznego ładowania/wyładowania (200 mA/g–20 A/g). Uzyskane wartości pojemności w [F/g] dla kondensatorów wykorzystujących 1 mol/L roztwór siarczanu sodu i roztwór powstały ze zmieszania 1 mol/L roztworu siarczanu sodu z tiomocznikiem (TU) w ilości 80 mmol/L, zamieszczono w tabeli 1.

P R Z Y K Ł A D 2

Przykład przedstawia korzystny wpływ na właściwości pojemnościowe kondensatora elektrochemicznego, po dodaniu 160 mmol/L tiomocznika do 1 mol/L roztworu siarczanu sodu. Materiał elektrodowy stanowi handlowo dostępny węgiel aktywny Kuraray YP 80F (Japan).

Elektrody kondensatora elektrochemicznego w kształcie tabletek o masie 10 mg i powierzchni geometrycznej 1,13 cm² składają się z 85% wag. węgla aktywnego, 10% wag. materiału wiążącego i w 5% wag. sadzy acetylenowej.

Badania elektrochemiczne prowadzi się w dwuelektrodowym naczyniu elektrochemicznym. Parametry pracy kondensatora wyznacza się za pomocą następujących technik badawczych: woltamperometrii cyklicznej (1–100 mV/s) oraz galwanostatycznego ładowania/wyładowania (200 mA/g–20 A/g). Uzyskane wartości pojemności w [F/g] dla kondensatorów wykorzystujących 1 mol/L roztwór siarczanu sodu i roztwór powstały ze zmieszania 1 mol/L roztworu siarczanu sodu z tiomocznikiem (TU) w ilości 160 mmol/L, zamieszczono w tabeli 1.

P R Z Y K Ł A D 3

Przykład przedstawia korzystny wpływ na właściwości pojemnościowe kondensatora elektrochemicznego, po dodaniu 240 mmol/L tiomocznika do 1 mol/L roztworu siarczanu sodu. Materiał elektrodowy stanowi handlowo dostępny węgiel aktywny Kuraray YP 80F (Japan).

Elektrody kondensatora elektrochemicznego w kształcie tabletek o masie 10 mg i powierzchni geometrycznej 1,13 cm² składają się z 85% wag. węgla aktywnego, 10% wag. materiału wiążącego i w 5% wag. sadzy acetylenowej.

Badania elektrochemiczne prowadzi się w dwuelektrodowym naczyniu elektrochemicznym. Parametry pracy kondensatora wyznacza się za pomocą następujących technik badawczych: woltamperometrii cyklicznej (1–100 mV/s) oraz galwanostatycznego ładowania/wyładowania (200 mA/g–20 A/g). Uzyskane wartości pojemności w [F/g], dla kondensatorów wykorzystujących 1 mol/L roztwór siarczanu sodu i roztwór powstały ze zmieszania 1 mol/L roztworu siarczanu sodu z tiomocznikiem (TU) w ilości 240, mmol/L, zamieszczono w tabeli 1.

TABELA 1

Zestawienie wartości uzyskanych pojemności dla węgla aktywnego Kuraray YP 80F (Japan) w 1 mol/L roztworze Na_2SO_4 oraz 1 mol/L roztworze Na_2SO_4 z dodatkiem tiomocznika.

	1 mol/L Na_2SO_4 [F/g]	1 mol/L Na_2SO_4 + 80 mmol/L TU [F/g]	1 mol/L Na_2SO_4 + 160mmol/L TU [F/g]	1 mol/L Na_2SO_4 + 240mmol/L TU [F/g]
Woltamperometria cykliczna				
1 mV/s	131	174	229	194
10 mV/s	107	118	127	127
100 mV/s	71	88	101	100
Galwanostaticzne ładowanie i wyładowanie				
200 mA/g	125	144	201	181
1 A/g	108	119	131	140
10 A/g	90	89	103	63

Zastrzeżenia patentowe

1. Kondensator elektrochemiczny wykorzystujący elektrody z materiału węglowego, pracujący w elektrolicie, **znamienny tym**, że w elektrolicie znajduje się tiomocznik w ilości 40 mmol/L do 400 mmol/L, korzystnie 160 mmol/L.
2. Kondensator elektrochemiczny wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrolitem jest roztwór wodny albo organiczny albo cieczy jonowej.
3. Kondensator elektrochemiczny wg zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że materiałem węglowym jest węgiel aktywny albo warstwy grafenowe i poligrafenowe albo nanorurki węglowe albo nanostrukturalny węgiel amorficzny.

Rysunek

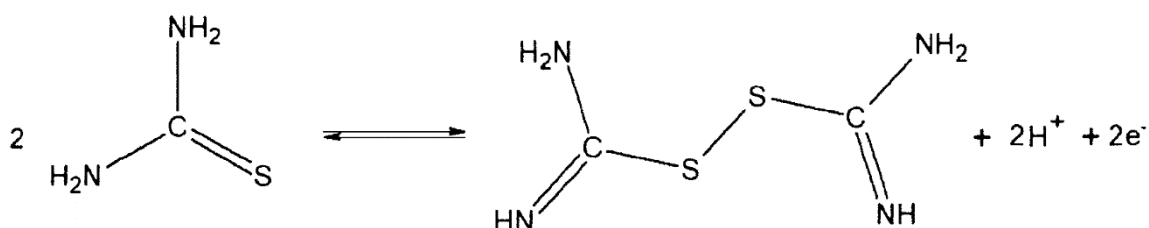


Fig. 1