

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 244252 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438945**

(22) Data zgłoszenia: **2021.09.14**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.03.20 BUP 12/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.12.27 WUP 52/2023**

(51) MKP:

H01G 9/022 (2006.01)

H01G 9/035 (2006.01)

H01G 11/62 (2013.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

ELŻBIETA FRĄCKOWIAK, Poznań, PL

SARA AZMI, Casablanca, MA

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Marcin Walkowiak, Dobra, PL

(54) Tytuł:

Wysokoenergetyczny kondensator elektrochemiczny

PL 244252 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest wysokoenergetyczny kondensator elektrochemiczny operujący w roztworze elektrolitu typu eutektyk na bazie cholina-mocznik, składający się z dwóch porowatych elektrod węglowych o rozwiniętej powierzchni, rozdzielonych separatorem. Kondensator tego rodzaju cechuje się długotrwałą cyklicznością i spełnia rolę urządzenia do magazynowania energii.

Kondensatory elektrochemiczne zwane superkondensatorami to układy gromadzące ładunek na skutek przyciągania elektrostatycznego jonów na granicy faz elektroda/elektrolit. Charakteryzują się one wysoką mocą i długą żywotnością. Superkondensatory są odpowiednim źródłem energii do zasilania samochodów elektrycznych i hybrydowych. Mogą służyć jako źródło zasilania w przenośnej elektronice. Poza tym są nieodzownymi układami do magazynowania energii z odnawialnych źródeł czyli słońca i wiatru [K. K. Kar (ed.), *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I*, Springer Series in Materials Science 300]. Kondensatory elektrochemiczne charakteryzują się szybkimi procesami ładowania/wyładowania rzędu sekund oraz doskonałą cyklicznością bez znacznych spadków pojemności [J.R. Miller, A. Burke "Electrochemical capacitors: Challenges and opportunities for real-world applications" *Electrochemical Society Interface* 17 (2008) 53–57]. Są one wykorzystywane przede wszystkim w zastosowaniach gdzie wymagana jest duża moc i względnie wysoka energia. Energia E układu wyrażona jest następującym wzorem:

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

gdzie C to pojemność kondensatora elektrochemicznego, a U napięcie pracy tego urządzenia.

Wzrost energii może być realizowany poprzez poprawę pojemności i zwiększenie napięcia. Pojemność i napięcie kondensatora są determinowane powierzchnią właściwą materiału węglowego oraz stabilnością elektrochemiczną elektrolitu. Wymaga to wyboru porowatego materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni oraz odpowiedniego roztworu elektrolitu o dużym napięciu rozkładowym i wysokiej mobilności jonów [Elżbieta Frąckowiak "Carbon materials for supercapacitor application" *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 1774–1785]. Ilość zgromadzonego ładunku na granicy faz elektroda/elektrolit jest uwarunkowana dopasowaniem porów materiału węglowego do rozmiaru jonów [Elżbieta Frąckowiak, François Béguin "Electrical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons" *Carbon* 40 (2002) 1775–1787].

Wybór odpowiedniego elektrolitu dla kondensatora elektrochemicznego pozostaje jednym z najważniejszych wyzwań. Elektrolity stosowane w kondensatorach można zasadniczo podzielić na: wodne, organiczne i ciecze jonowe (ang. *ionic liquids* ILs) co opisano przez [Krzysztof Fic, Anetta Platek, Justyna Piwek, Elżbieta Frąckowiak "Sustainable materials for electrochemical capacitors" *Materials Today* 21 (2018) 437–454]. Najczęściej stosowanym wodnym elektrolitem był kwas siarkowy (VI) [Burke A., *R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors*. *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1083–1091], wodorotlenek potasu [Sun X, Zhang H., Zhang D., Ma Y, "A comparative study of activated carbon-based symmetric supercapacitors in Li_2SO_4 and KOH aqueous electrolytes" *Journal of Solid State Electrochemistry* 16 (2012) 2597–2603], neutralne medium, np. siarczan litu [Yang X, He Y.-S., Jiang G., Liao X.-Z., Ma Z.-F., "High voltage supercapacitors using hydrated graphene film in a neutral aqueous electrolyte" *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 1166–1169] lub jodek potasu [Lota G., Frąckowiak E., "Striking capacitance of carbon/iodide interface", *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 87–90].

Zastosowanie wodnego elektrolitu w konstrukcji kondensatora elektrochemicznego jest ograniczone ze względu na termodynamiczny rozkład wody przy wartości napięcia 1,23 V. Rozszerzanie napięcia układu kondensatora na bazie wodnego elektrolitu powoduje przyspieszone starzenie się układu oraz znaczną korozję kolektorów prądowych, co ogranicza uzyskanie wysokich wartości energii urządzenia [Minglong He, Krzysztof Fic, Elżbieta Frąckowiak, Petr Novak, Erik J. Berg "Influence of aqueous electrolyte concentration on parasitic reactions in high-voltage electrochemical capacitors" *Energy Storage Materials* 5 (2016) 111–115].

Niewodne elektrolity czyli organiczne lub ciecze jonowe mogą zastąpić wodne roztwory i wyeliminować ich wady. Często stosowane elektrolity organiczne to węglany propylenu i etylenu [Hahn M., Kotz R, Gallay R, Siggel A., "Pressure evolution in propylene carbonate-based electrochemical double-

layer capacitors. " *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1709–1712]. Układy operujące w elektrolitach organicznych charakteryzują się dużą energią właściwą. Aczkolwiek wysoki koszt, toksyczność, palność i brak możliwości biodegradacji elektrolitu organicznego oraz montaż kondensatora w atmosferze ochronnej ograniczają szerokie wykorzystanie takich roztworów w źródłach energii.

Jako alternatywę do konwencjonalnych elektrolitów zaproponowano roztwory eutektyku (ang. *Deep Eutectic Solvent* – DES). Pierwsze kondensatory składające się z porowatych elektrod węglowych działające na bazie eutektyku jako elektrolitu N-metyloacetamidu i soli litowej w podwyższonej temperaturze wykazywały napięcie pracy 1,8 V [W. Zaidi, A. Boisset, J. Jacquemin, L. Timperman and M. Anouti, "Deep Eutectic Solvents Based on N-Methylacetamide and a Lithium Salt as Electrolytes at Elevated Temperature for Activated Carbon-based Super capacitors", *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 4033–4042]. Kondensator na bazie choline i glikolu etylenowego opisano w pracy [M. Zhong, Q. F. Tang, Y. W. Zhu, X. Y. Chen and Z. J. Zhang "An alternative electrolyte of deep eutectic solvent by choline chloride and ethylene glycol for wide temperature range supercapacitors" *J. Power Sources* 452 (2020) 227847]. Proponowany w tej pracy elektrolit wykazywał dużą wadę: montaż kondensatora wymagał atmosfery ochronnej czyli komory bez wilgoci i tlenu, co generuje ogromne koszty produkcyjne.

Nadto w stanie techniki, z opisu patentowego P.426620 znany jest kondensator, w którym elektrolitem jest dwufunkcyjny roztwór wodny utworzonym z soli cholinowych lub soli z kationem będącym pochodną cholinową.

Poszukiwanie taniej, ekologicznej, bezpiecznej alternatywy do konwencjonalnych elektrolitów charakteryzującej się jednocześnie właściwościami antykorozyjnymi jest niezwykle ważne. Niektóre eutektyki spełniają takie funkcje. Oprócz przyjaznych dla środowiska właściwości czyli niskiej lotności, niepalności, niskiego punktu topnienia, eutektyków proponowany w wynalazku posiada korzystne unikatowe cechy: łatwa preparatyka bez komory ochronnej i niski koszt ze względu na dostępne ekologiczne składniki. Wynalazek dotyczy roztworu eutektyku składającego się z mieszaniny chlorku choline i mocznika w proporcji molowej 1:2 pełniącego rolę taniego, antykorozyjnego, przyjaznego dla środowiska elektrolitu dla kondensatora elektrochemicznego.

Chemiczna nazwa chlorku choline to: chlorek (2-hydroksyetyl)trimetyloamonu, natomiast mocznik to karbamid. Mieszanina chlorku choline i mocznika (1:2) tworzy związek o potocznej nazwie relina. Elektrolit o takim eutektycznym składzie nie był dotychczas stosowany do konstrukcji kondensatora elektrochemicznego.

Istotą wynalazku jest wysokoenergetyczny kondensator składający się z dodatniej i ujemnej elektrody z materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni właściwej 100–2000 m²/g oddzielonych separatorem, pracujący w roztworze eutektycznego elektrolitu cholina-mocznik. Korzystnie z różnym dodatkiem wody – optymalnie od 0,01% do 10%, wyjątkowo korzystnie 1%. Dodatek wody zmniejsza lepkość elektrolitu, poprawia mobilność jonów, co zapewnia lepszą propagację ładunku.

Elektrolit jest tani, ekologiczny i antykorozyjny, umożliwia długotrwałą pracę cykliczną.

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

- napięcie kondensatora równe 2.2 V;
- gęstość energii ca. 40 Wh kg⁻¹;
- wysoka cykliczność przy zachowaniu stabilnej pojemności (10% spadek pojemności po 40 000 cyklach ładowania/wyładowania w reżimie 1A g⁻¹) dzięki antykorozyjnemu działaniu elektrolitu;
- bezpieczne użytkowanie ponieważ elektrolit jest nietłoty i niepalny;
- niskie prądy upływu i wolny proces samowyladowania;
- układ jest symetryczny, łatwy w konstrukcji nie wymaga atmosfery ochronnej, co niezmiernie ułatwia montaż;
- neutralne pH elektrolitu pozwala na szeroki wybór kolektorów prądowych, co znacznie redukuje koszt produkcji kondensatora;
- kondensator jest tani, ekologiczny, nie ulega korozji dzięki charakterystycznym cechom elektrolitu na bazie biodegradowalnej reliny.

Schemat ideowy wynalazku w przykładzie realizacji pokazano na fig. 1 rysunku. Wysokoenergetyczny kondensator składający się z dodatniej 1 i ujemnej 2 elektrody z materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni właściwej 100–2000 m²/g oddzielonych separatorem 4, pracujący w roztworze eutektycznego elektrolitu cholina-mocznik 3. Wynalazek ilustrują poniższe przykłady:

Przykład I

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z węgla aktywnego, którego powierzchnia właściwa wynosiła $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Tabletki o średnicy 10 mm i grubości ok. 0,2 mm uzyskano przez sprasowanie mieszaniny: 85% wag. materiału węglowego, 10% wag. środka wiążącego (PTFE) oraz 5% wag. sadzy węglowej (C65). Tak przygotowane i wysuszone elektrody nasączono elektrolitem w postaci eutektiku czyli mieszaniny chlorku choliny i mocznika w stosunku molowym 1: 2 (reliny). Elektrody rozdzielono separatorem z włókniiny szklanej i umieszczono w naczyniu elektrochemicznym.

Kondensator elektrochemiczny poddano badaniom elektrochemicznym: cyklicznej woltamperometrii 5 mV s^{-1} oraz galwanostatycznemu ładowaniu/wyładowaniu $0,5 \text{ A g}^{-1}$ w zakresie napięcia od 1,5 V do 2,5 V przedstawionych na Fig. 2. Stabilne napięcie kondensatora wynosiło 2,2 V. Kondensator wykazywał pojemność 100 F g^{-1} i długotrwałą cykliczność prezentowaną na Fig. 3 (40 000 cykli w reżimie 1 A g^{-1}).

Przykład II

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z węgla aktywnego, którego powierzchnia właściwa wynosiła $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Tabletki o średnicy 10 mm i grubości ok. 0,2 mm uzyskano przez sprasowanie mieszaniny: 85% wag. materiału węglowego, 10% wag. środka wiążącego (PTFE) oraz 5% wag. sadzy węglowej (C65). Tak przygotowane i wysuszone elektrody nasączono elektrolitem w postaci eutektiku czyli mieszaniny chlorku choliny i mocznika w stosunku molowym 1:2 (reliny) z dodatkiem 1% wag. wody. Elektrody rozdzielono separatorem z włókniiny szklanej i umieszczono w naczyniu elektrochemicznym.

Elektrochemiczne charakterystyki takiego kondensatora, tj. cykliczne woltammogramy (5 mV s^{-1}) i galwanostatyczne cykle ładowania/wyładowania ($0,2 \text{ A g}^{-1}$) są przedstawione na Fig. 4. Kondensator wykazuje zdecydowanie większą pojemność (120 F g^{-1}) i moc.

Przykład III

Elektrody kondensatora elektrochemicznego wykonano z węgla aktywnego, którego powierzchnia właściwa wynosiła $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Tabletki o średnicy 10 mm i grubości ok. 0,2 mm uzyskano przez sprasowanie mieszaniny: 85% wag. materiału węglowego, 10% wag. środka wiążącego (PTFE) oraz 5% wag. sadzy węglowej (C65). Tak przygotowane i wysuszone elektrody nasączono elektrolitem w postaci eutektiku czyli mieszaniny chlorku choliny i mocznika w stosunku molowym 1:2 (reliny) z dodatkiem 2% wag. wody. Elektrody rozdzielono separatorem z włókniiny szklanej i umieszczono w naczyniu elektrochemicznym i poddano badaniom pojemności. Pojemność układu osiągnęła wartości 150 F g^{-1} . Kondensator wykazywał wysoką propagację ładunku.

Kondensator elektrochemiczny według wynalazku pracujący w roztworze eutektiku reliny posiada właściwości antykorozyjne. Kondensator tego rodzaju znajduje zastosowanie jako wysokoenergetyczne urządzenie do magazynowania energii, charakteryzuje się długotrwałą cyklicznością i brakiem korozji kolektorów prądowych.

W optymalnym wariantcie minimalny dodatek wody – w granicach 0,01% – 10% poprawia działanie kondensatora poprzez zmniejszenie lepkości elektrolitu przy zachowaniu przeciwkorozyjnego efektu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Wysokoenergetyczny kondensator elektrochemiczny składający się z umieszczonych w elektrolicie dwóch elektrod, wykonanych z materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni właściwej $100\text{--}2000 \text{ m}^2/\text{g}$, oddzielonych separatorem **znamienny tym**, że elektrolitem jest roztwór eutektiku (3) na bazie reliny.
2. Kondensator według zastrz. 1 **znamienny tym**, że dodatek wody wynosi 0.01% – 10%, korzystnie 1%.

Rysunki

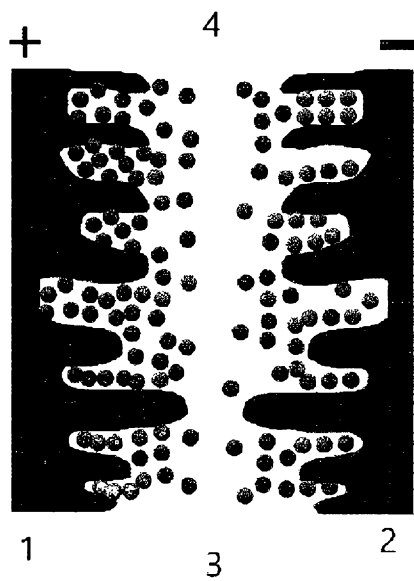


fig.1

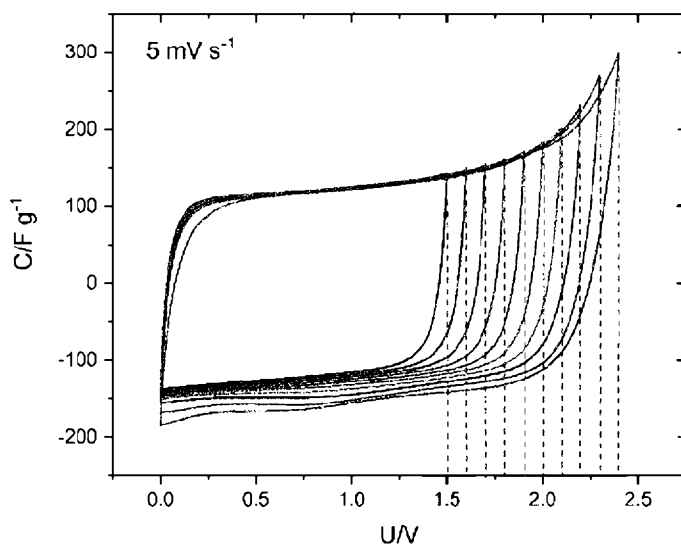


fig. 2

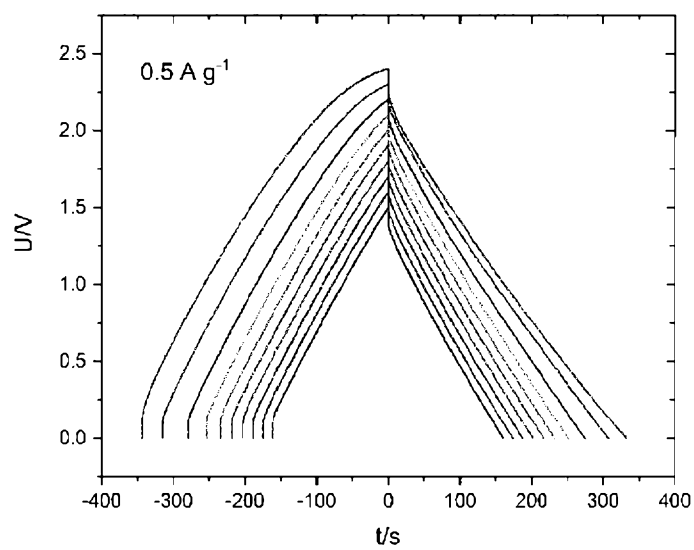


fig. 3

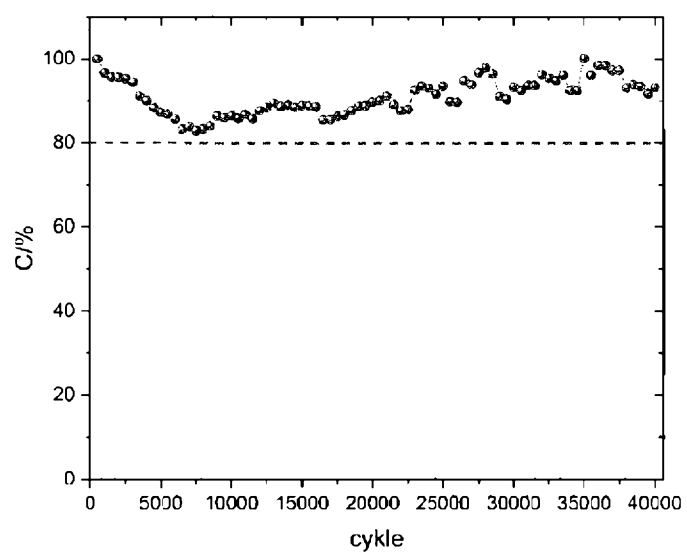


fig. 4

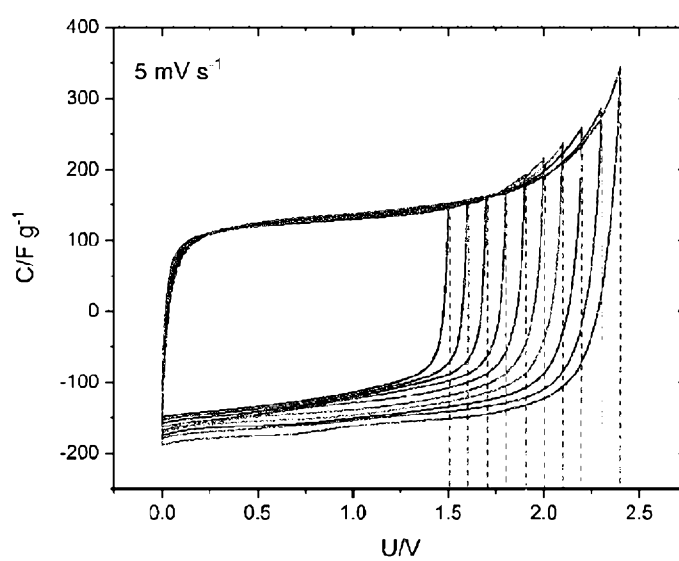


fig. 5

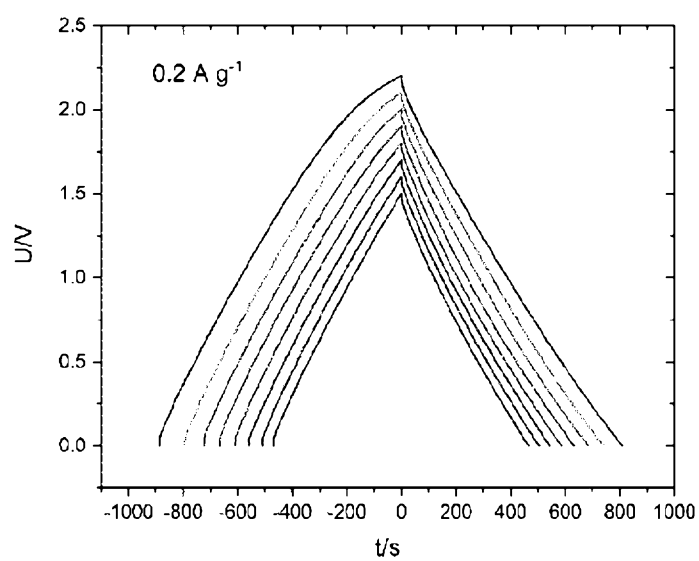


fig. 6