

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238999**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427166**

(22) Data zgłoszenia: **24.09.2018**

(51) Int.Cl.

H01G 11/54 (2013.01)

H01G 9/022 (2006.01)

H01G 9/035 (2006.01)

(54)

Kondensator elektrochemiczny

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

06.04.2020 BUP 08/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

25.10.2021 WUP 30/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

GRZEGORZ LOTA, Poznań, PL

MAŁGORZATA GRAŚ, Kórnik, PL

AGNIESZKA GABRYELCZYK, Wronki, PL

JULIUSZ PERNAK, Poznań, PL

ANNA TURGUŁA, Poznań, PL

PL 238999 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kondensator elektrochemiczny pracujący w modyfikowanym elektrolicie bezwodnym.

Kondensatory elektrochemiczne, zwane również kondensatorami podwójnej warstwy elektrycznej (EDLC) są urządzeniami zdolnymi do magazynowania energii. Właściwości takich urządzeń związane są z skumulowaniem ładunku w podwójnej warstwie elektrycznej materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni właściwej. Im bardziej rozwinięta i dostępna dla jonów powierzchnia elektrody, tym większy zgromadzony ładunek, a więc i pojemność (E. Frackowiak, Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 2007: 1774–1785). Kondensator elektrochemiczny zbudowany jest z dwóch elektrod oddzielonych od siebie separatorem, zanurzonych w roztworze elektrolitu.

Ilość zakumulowanej energii w kondensatorze elektrochemicznym jest proporcjonalna do pojemności oraz kwadratu napięcia (zgodnie ze wzorem 1):

$$E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot U^2 \quad (1)$$

Elektrolity wodne ograniczają wartość napięcia pracy układu do maksymalnie 1,23 V. Powyżej tej wartości dochodzi do wydzielania wodoru i tlenu na elektrodach, co znacznie ogranicza trwałość cykliczną układu, a także może spowodować eksplozję kondensatora. Wykorzystanie elektrolitów organicznych lub w postaci cieczy jonowych rozpuszczonych w rozpuszczalniku organicznym, wykazujących wyższą stabilność w szerszym zakresie potencjałowym, w porównaniu do elektrolitów wodnych jest więc uzasadnione. W zależności od budowy cieczy jonowej (typu anionu i kationu) można uzyskać napięcie pracy układu powyżej 3,0 V. W literaturze można znaleźć wiele takich rozwiązań, np. C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, Chem. Soc. Rev. 44, 2015: 7484–7539, E. Frackowiak, G. Lota, J. Pernak, Appl. Phys. Lett. 86, 2005: 164104 czy M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępiak, Electrochim. Acta. 51, 2006: 5567–5580.

Ciecze jonowe stanowią nową grupę związków organicznych o budowie jonowej, których temperatura topnienia w warunkach normalnych nie przekracza temperatury wrzenia czystej wody. Publikacje naukowe wypunktowują ich szczególne właściwości takie jak niska prężność par, znakomita stabilność termiczna oraz elektrochemiczna, a także stosunkowo wysokie przewodnictwo w porównaniu do innych substancji organicznych (A.B. McEwen, H.L. Ngo, K. LeCompte, J.L. Goldman, J. Electrochem. Soc. 146, 1999: 1687–1695). Możliwość projektowania właściwości cieczy jonowych sprawia, że znajdują one zastosowanie w wielu różnych gałęziach chemii i technologii chemicznej, począwszy od syntezy organicznej i katalizy, przez środki ochrony roślin, na chemicznych źródłach prądu skończywszy (T. Watkins, A. Kumar, D.A. Buttry, J. Am. Chem. Soc. 138, 2016: 641–650). Monoalkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2] (DABCO) o wzorze wskazanym na fig. 1, mogą zostać wykorzystane w syntezie jako kationy cieczy jonowych, wykazujących działanie bakterio- i grzybobójcze oraz spełniające zasady „zielonej chemii” (A.K. Ressmann, M. Schneider, P. Gaertner, M. Weil, K. Bica, Monatsh. Chem., 148, 2017: 139–148).

Według najlepszej wiedzy twórców ciecze jonowe o takim kationie nie zostały wykorzystane wcześniej w technologiach magazynowania energii, zwłaszcza jako elektrolit w kondensatorze elektrochemicznym.

Istotą wynalazku jest kondensator elektrochemiczny wykorzystujący elektrody z materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni właściwej 10–3000 m²/g, pracujący w modyfikowanym elektrolicie bezwodnym, charakteryzujący się tym, że elektrolitem jest roztwór cieczy jonowej zawierającej kation monoalkilowej pochodnej 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (DABCO) oraz anion bis(trifluorometylosulfonylo)imidku (TFSI⁻), rozpuszczonej w bezwodnym rozpuszczalniku organicznym w ilości do 70%, co najmniej 20%.

Korzystnym jest, gdy 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 2,5 V;
- gęstość energii ok. 28 Wh/kg;

- wysoka wydajność elektryczna oraz praca cykliczna;
- możliwość obciążania dużymi gęstościami prądu (rzędu 20 A/g).

PRZYKŁAD 1

Elektrody kondensatora elektrochemicznego w kształcie tabletek o masie 10 mg i powierzchni geometrycznej 1,13 cm² składają się w 85% wag. z węgla aktywnego, 10% wag. materiału wiążącego i w 5% wag. sadzy acetylenowej. Tak wytworzone elektrody przeniesiono do komory rękawicowej, by nasączyć je elektrolitem, tzn. bezwodnym roztworem cieczy jonowej, a następnie umieścić je w naczyniu elektrochemicznym. Elektrolit stanowiła ciecz jonowa zawierająca kation mono-alkilowej pochodnej 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (DABCO) oraz anion bis(trifluorometylosulfonylo)imidku (TFSI⁻) rozpuszczona w bezwodnym rozpuszczalniku organicznym.

Badania elektrochemiczne prowadzi się w dwuelektrodowym naczyniu elektrochemicznym. Parametry pracy kondensatora wyznacza się za pomocą następujących technik badawczych: woltamperometrii cyklicznej (1–50 mV/s) oraz galwanostatycznego ładowania/wyładowania (200 mA/g – 20 A/g). Uzyskane wartości pojemności w [F/g] dla kondensatorów wykorzystujących modyfikowany elektrolit bezwodny o stężeniu 10% zamieszczono w tabeli 1 (10% [D14][TFSI]+AN).

PRZYKŁAD 2

Elektrody kondensatora elektrochemicznego w kształcie tabletek o masie 10 mg i powierzchni geometrycznej 1,13 cm² składają się w 85% wag. z węgla aktywnego, 10% wag. materiału wiążącego i w 5% wag. sadzy acetylenowej. Tak wytworzone elektrody przeniesiono do komory rękawicowej, by nasączyć je elektrolitem, tzn. bezwodnym roztworem cieczy jonowej, a następnie umieścić je w naczyniu elektrochemicznym. Elektrolit stanowiła ciecz jonowa zawierająca kation mono-alkilowej pochodnej 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (DABCO) oraz anion bis(trifluorometylosulfonylo)imidku (TFSI⁻) rozpuszczona w bezwodnym rozpuszczalniku organicznym.

Badania elektrochemiczne prowadzi się w dwuelektrodowym naczyniu elektrochemicznym. Parametry pracy kondensatora wyznacza się za pomocą następujących technik badawczych: woltamperometrii cyklicznej (1–50 mV/s) oraz galwanostatycznego ładowania/wyładowania (200 mA/g – 20 A/g). Uzyskane wartości pojemności w [F/g] dla kondensatorów wykorzystujących modyfikowany elektrolit bezwodny o stężeniu 20% zamieszczono w tabeli 1 (20% [D14](TFSI)+AN).

PRZYKŁAD 3

Elektrody kondensatora elektrochemicznego w kształcie tabletek o masie 10 mg i powierzchni geometrycznej 1,13 cm² składają się w 85% wag. z węgla aktywnego, 10% wag. materiału wiążącego i w 5% wag. sadzy acetylenowej. Tak wytworzone elektrody przeniesiono do komory rękawicowej, by nasączyć je elektrolitem, tzn. bezwodnym roztworem cieczy jonowej, a następnie umieścić je w naczyniu elektrochemicznym. Elektrolit stanowiła ciecz jonowa zawierająca kation mono-alkilowej pochodnej 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (DABCO) oraz anion bis(trifluorometylosulfonylo)imidku (TFSI⁻) rozpuszczona w bezwodnym rozpuszczalniku organicznym.

Badania elektrochemiczne prowadzi się w dwuelektrodowym naczyniu elektrochemicznym. Parametry pracy kondensatora wyznacza się za pomocą następujących technik badawczych: woltamperometrii cyklicznej (1–50 mV/s) oraz galwanostatycznego ładowania/wyładowania (200 mA/g – 20 A/g). Uzyskane wartości pojemności w [F/g] dla kondensatorów wykorzystujących modyfikowany elektrolit bezwodny o stężeniu 50% zamieszczono w tabeli I (50% [D14][TFSI]+AN).

TABELA I

Zestawienie wartości uzyskanych pojemności dla węgla aktywnego o powierzchni rzeczywistej 2364 m²/g w modyfikowanym elektrolicie bezwodnym.

	10% [D14][TFSI]+AN	20% [D14][TFSI]+AN	50% [D14][TFSI]+AN
Woltamperometria cykliczna			
1 mV/s	145	145	136
10 mV/s	105	107	101
50 mV/s	79	93	72
Galwanostatyczne ładowanie i wyładowanie			
200 mA/g	121	123	115
1 A/g	101	104	97
10 A/g	39	79	-

Zastrzeżenia patentowe

1. Kondensator elektrochemiczny wykorzystujący elektrody z materiału węglowego o rozwiniętej powierzchni właściwej 10–3000 m²/g, pracujący w modyfikowanym elektrolicie bezwodnym, **znamienny tym**, że elektrolitem jest roztwór cieczy jonowej zawierającej kation mono-alkilowej pochodnej 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (DABCO) oraz anion bis(trifluorometylosulfonylo)imidku (TFSI⁻), rozpuszczonej w bezwodnym rozpuszczalniku organicznym w ilości do 70%, korzystnie 20%.
2. Kondensator elektrochemiczny wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że materiałem węglowym jest węgiel aktywny albo warstwy grafenowe i poligrafenowe albo nanorurki węglowe albo nanostrukturalny węgiel amorficzny.

Rysunek

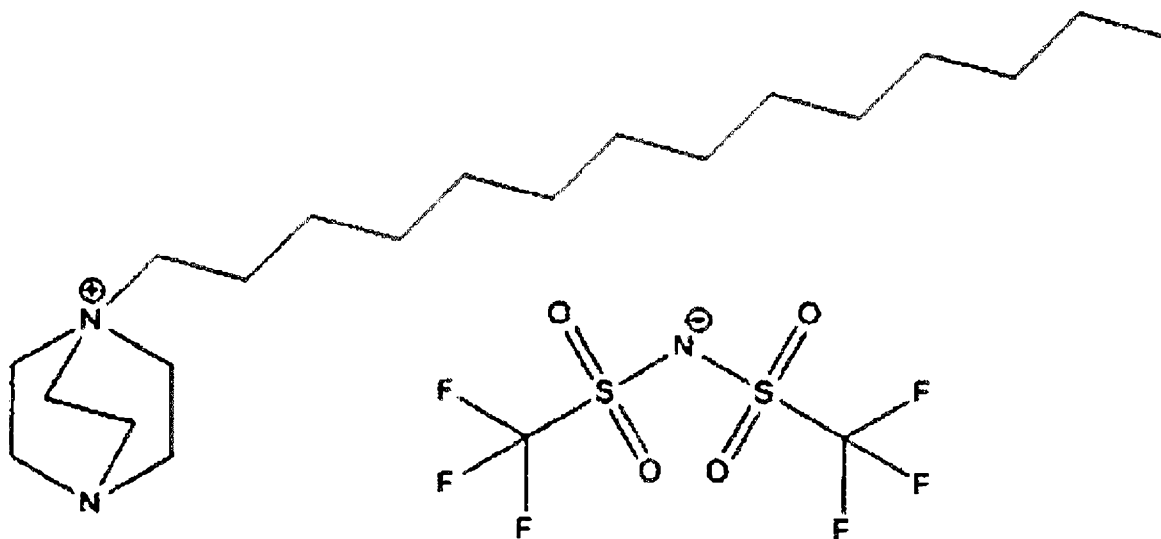


Fig. 1.