

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246505 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440955**

(22) Data zgłoszenia: **2022.04.14**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.10.16 BUP 42/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.02.03 WUP 05/2025**

(51) MKP:

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/96 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
ELŻBIETA FRĄCKOWIAK, Poznań, PL
JUSTYNA PIWEK, Żary, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Marcin Walkowiak, Dobra, PL

(54) Tytuł:

Sposób modyfikacji filcu węglowego do elektrod wanadowych ogniw przepływowych redoks

PL 246505 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji filcu węglowego do elektrod ogniów przepływowych redoks pozwalający na osiągnięcie lepszych parametrów pracy (wydajności pracy ogniwa, odwracalności reakcji redoks) wanadowego ogniwa przepływowego redoks.

Elektrody powstałe po modyfikacji filcu węglowego przeznaczone są do zastosowania w ogniach przepływowych redoks, gdzie wodny roztwór wanadu w środowisku kwaśnym pełni rolę elektrolitu.

Ogniwa przepływowe redoks (z ang. *redox flow battery RFB*) to systemy do magazynowania/konwersji energii, których zasada działania polega na odwracalnych reakcjach dwóch par redoks. W trakcie ładowania jedna z par redoks ulega reakcji utleniania, a druga reakcji redukcji. Podczas wyładowania zachodzi odwrotny proces. Ogniwo przepływowe redoks składa się z dwóch zewnętrznych zbiorników, w których przechowywany jest elektrolit z rozpuszczonymi parami redoks oraz ogniwa, gdzie zachodzą reakcje elektrochemiczne. Ogniwo to zbudowane jest, z co najmniej dwóch elektrod węglowych (umieszczonych na kolektorach prądowych), które oddzielone są od siebie membraną jonoselektywną. Membrana ta jest przewodnikiem jonowym a jednocześnie blokuje mieszanie dwóch par redoks w RFB. Zbiorniki i ogniwo elektrochemiczne połączone są za pomocą mechanicznie napędzanego układu pompującego, który umożliwia transport elektrolitu z ogniwa do zbiorników i odwrotnie. Elektrolity składają się z par redoks rozpuszczalnych w elektrolicie podstawowym (zwykle mocny kwas lub zasada).

Separacja zbiorników elektrolitu i elektrod pozwala na niezależne zaprojektowanie gęstości energii i mocy ogniwa RFB. Gęstość energii zależy od objętości zbiornika i stężenia rozpuszczonych par redoks w elektrolicie podstawowym. Moc RFB zależy od całkowitego rozmiaru elektrod, tj. liczby ogniów w baterii.

Dlatego ogniwa przepływowe redoks są idealnymi kandydatami do skalowalnych zastosowań, zwłaszcza w przypadku integracji z farmami słonecznymi lub wiatrowymi (M.L. Perry, A.Z. Weber, *Advanced Redox-Flow Batteries: A Perspective*, Journal of the Electrochemical Society 163(1) (2015) A5064-A5067).

Jednym z rodzajów RFB jest wanadowe ogniwo przepływowe redoks (VRFB), które wykorzystuje wszystkie stopnie utlenienia wanadu. Dwie pary redoks, tj. V^{2+}/V^{3+} oraz VO^{2+}/VO_2^+ stosowane są odpowiednio po ujemnej i dodatniej stronie ogniwa. Ogniwo VRFB zawiera wanad o maksymalnym stężeniu 1–2 mol l⁻¹ rozpuszczony w elektrolicie podstawowym (zwykle 1–3 mol l⁻¹ kwas siarkowy) (A. Parasuraman, T.M. Lim, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, *Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications*, Electrochimica acta 101 (2013) 27–40).

Zastosowanie tego samego pierwiastka w ogniwie stanowi wyjątkową zaletę w zakresie łatwego projektowania i obsługi ogniwa. Dlatego VRFB charakteryzuje się stosunkowo długą żywotnością. Główną przyczyną pogorszenia parametrów pracy w VRFB jest brak równowagi objętości lub wartościowości jonów w poszczególnych zbiornikach. W przeciwieństwie do innych typów akumulatorów, spadek pojemności można odzyskać metodami chemicznymi (dodanie środków utleniających lub redukujących lub ponowne wymieszanie obu zbiorników) i/lub metodami elektrochemicznymi (elektroliza) (S. Weber, J.F. Peters, M. Baumann, M. Weil, *Life Cycle Assessment of a Vanadium Redox Flow Battery*, Environmental science & technology 52(18) (2018) 10864–10873).

Elektrody węglowe są ważnym komponentem VRFB, nie ulegają one zmianom mechanicznym, termicznym ani fazowym. Zapewniają one miejsca aktywne dla reakcji redoks wanadu na powierzchni elektrod. Zasadniczym wymogiem elektrod jest możliwość przepływu elektrolitu przez elektrody podczas pracy ogniwa (H. Zhang, X. Li, Z. JiuJun., *Redox flow batteries Fundamentals and Applications*, (2017) CRC Press).

Materiały węglowe (np. filc węglowy – *carbon felt CF*) są jednym z najlepszych materiałów do elektrod VRFB ze względu na niski koszt oraz dobre przewodnictwo elektryczne. Słaba aktywność elektrochemiczna CF, wpływająca na powolną szybkość reakcji i słabą kinetykę, przyczyniła się do badań nad modyfikacją CF. Korzystna modyfikacja to częściowe utlenianie materiału poprzez obróbkę cieplną, chemiczną lub elektrochemiczną (L. Eifert, R. Banerjee, Z. Jusys, R. Zeis, *Characterization of Carbon Felt Electrodes for Vanadium Redox Flow Batteries: Impact of Treatment Methods*, Journal of the Electrochemical Society 165(11) (2018) A2577-A2586).

W pracy B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application*–I. Thermal treatment, Electrochimica Acta 37(7) (1992) 1253–1260 stwierdzono, że termiczne utlenianie filcu węglowego w temperaturze 400°C znacznie poprawia zwilżalność i przewodnictwo elektrody. Takie ulepszone właściwości CF uzyskano dzięki wprowadzeniu

tlenowych grup funkcyjnych (C=O i C-OH), które są miejscami aktywnymi reakcji utleniania/redukcji wanadu. Badania udowodniły, że na wydajność elektrochemiczną VRFB mają wpływ głównie grupy fenolowe (C-OH). Rola funkcyjnych grup tlenowych na powierzchni węgla jest kluczowa dla odwracalnej reakcji redoks wanadu (L. Eifert, Z. Jusys, R.J. Behm, R. Zeis, *Side reactions and stability of pre-treated carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries: ADEMS study*, Carbon 158 (2020) 580–587). Praca K.J. Kim, Y.-J. Kim, J.-H. Kim M.-S. Park, *The effects of surface modification on carbon felt electrodes for use in vanadium redox flow batteries*, Materials chemistry and physics 131(1) (2011) 547–553 dowodzi, że łagodne utlenianie CF (500°C przez 5 h) może poprawić wydajność energetyczną VRFB nawet podczas 500 cykli.

Badania wykazały, że amoniak lub jego mieszanina z tlenem tworzy sfunkcjonalizowaną powierzchnię węgla (C. Flox, J. Rubio-Garcia, M. Skoumal, T. Andreu, J.R. Morante, *Thermo-chemical treatments based on NH₃/O₂ for improved graphite-based fiber electrodes in vanadium redox flow batteries*, Carbon 60 (2013) 280–288). Stwierdzono, że elektrody domieszkowane azotem zwykle zwiększają aktywność elektrochemiczną pary redoks VO²⁺/VO₂⁺ (Z. He, L. Shi, J. Shen, Z. He, S. Liu, *Effects of nitrogen doping on the electrochemical performance of graphite felts for vanadium redox flow batteries*, International journal of energy research 39(5) (2015) 709–716).

Badania podkreślają związek między wydajnością elektrochemiczną VRFB a rodzajem i ilością tlenowych grup funkcyjnych. Niezależnie od zastosowanej metody modyfikacji reaktywność wanadu na powierzchni filcu węglowego wzrasta wraz z funkcjonalizacją jego powierzchni. Jednakże ważnym aspektem jest również przewodnictwo elektryczne elektrody, które maleje, gdy wprowadzane są tlenowe grupy funkcyjne. Ważna jest optymalizacja ilości tlenowych grup powierzchniowych, aby zapewnić dobre przewodnictwo elektryczne elektrody. Dlatego, zastosowany utleniacz musi być stosunkowo łagodny dla materiału węglowego, aby wytworzyć tlenowe grupy funkcyjne na powierzchni filcu a jednocześnie nie doprowadzić do nadmiernego utlenienia elektrody i wzrostu oporu. Warto również podkreślić aspekt ekonomiczny.

Ujawniony według wynalazku sposób zakłada modyfikację filcu węglowego poprzez termiczną obróbkę w obecności soli azotanu (V) potasu. Metoda ta jest połączeniem chemicznego oraz termicznego utleniania filcu węglowego. Taka modyfikacja różni się znacząco od stosowanych metod w literaturze. Do tej pory nie stosowano utleniania w obecności soli azotanu (V) potasu w stanie stopionym.

Rozwiązanie według wynalazku ma szereg zalet techniczno-ekonomicznych w porównaniu do obecnie znanych rozwiązań.

Dotychczas w prezentowanych metodach funkcjonalizacji filcu węglowego (oprócz termicznego utleniania) stosowano stosunkowo drogie materiały bądź skomplikowane metody utleniania wymagające wielu etapów przygotowania materiału. Dla przykładu w pracy A. Hassan, T. Tzedakis *Facile chemical activation of graphite felt by KMnO₄ acidic solution for vanadium redox flow batteries*, Applied surface science 528 (2020) 146808 zastosowano funkcjonalizację powierzchni elektrody poprzez obróbkę chemiczną kwaśnym roztworem KMnO₄, aby następnie osadzić cząstki utleniacza na powierzchni filcu.

Z kolei K.J. Kim, S.-W. Lee, T. Yim, J.-G. Kim, J.W. Choi, J.H. Kim, M.-S. Park, Y.-J. Kim, w pracy *A new strategy for integrating abundant oxygen functional groups into carbon felt electrode for vanadium redox flow batteries* Scientific reports 4(1) (2014) 6906–690 zaprezentował utlenianie powierzchni filcu łączące wyładowanie jonizujące i nadtlenek wodoru. Metoda ta przyczyniła się do poprawy wydajności energetycznej ogniwa VRFB o 7% jednakże warto zaznaczyć, że sposób przygotowania elektrody wymaga specjalistycznego sprzętu, co wpływa znacząco na cenę otrzymanego materiału.

W pracy B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—part II. Acid treatments*, Electrochimica Acta 37(13) (1992) 2459–2465 stosunkowo wysoką zawartość tlenu uzyskano poprzez zastosowanie utleniania w mieszaninie kwasów HNO₃ i H₂SO₄.

Warto również zaznaczyć, że do poprawy pracy elektrody węglowej w VRFB stosowane są często inne materiały osadzone na powierzchni filcu. W pracy Z. González, P. Álvarez, C. Blanco, S. Vega-Díaz, F. Tristán-López, L.P. Rajukumar, R. Cruz-Silva, A.L. Elias, M. Terrones, R. Menéndez, *The influence of carbon nanotubes characteristics in their performance as positive electrodes in vanadium redox flow batteries*, Sustainable energy technologies and assessments 9 (2015) 105–11 udowodniono, że nanorurki węglowe mogą być materiałem poprawiającym przewodnictwo elektryczne filcu. Często również wyższą aktywność elektrochemiczną otrzymuje się poprzez osadzenie na powierzchni filcu materiałów metalicznych. Są to zwykle metale szlachetne (Au, Ir, Pt, Ru) lub ich tlenki. Jednak ich wysokie

koszty, krótkotrwała stabilność i aktywność elektrokatalityczna w kierunku reakcji wydzielania tlenu/wodoru wykluczają je z praktycznych zastosowań (H. Zhang, X. Li, Z. Jiujun., *Redox flow batteries Fundamentals and Applications*, CRC Press 2017).

Istotą wynalazku jest sposób modyfikacji filcu węglowego do elektrod ogniw przepływowych redoks, charakteryzujący się tym, że filc węglowy modyfikuje się solą metalu alkalicznego w stanie stopionym. Do modyfikacji został użyty azotan (V) potasu. Filc węglowy do wanadowych ogniw przepływowych redoks modyfikuje się poprzez jednoczesne utlenianie termiczne w temperaturze od 400–500°C z utlenianiem chemicznym w obecności azotanu (V) potasu – 0,1–1 g cm⁻² elektrody, korzystnie 0,5 g cm⁻² elektrody. Korzystny czas (12 h) oraz temperatura (500°C) zostały ustalone w toku badań, jednakże analiza elektrochemiczna otrzymanych elektrod pozwala określić, że stopniowe utlenianie następuje już w temperaturze 400°C przez 10 minut. Podwyższona temperatura bądź czas traktowania elektrody przyczyniają się do wzrostu grup funkcyjnych na powierzchni z jednoczesnym domieszkowaniem azotu. Zastosowanie temperatury równej 500°C w obecności azotanu (V) potasu dla filcu węglowego umożliwiło wprowadzenie azotowych grup funkcyjnych do struktury węgla. Tym samym hydrofilowość elektrody znacznie wzrosła. Wykazano również, że reakcja wanadu w środowisku kwaśnym jest stabilna przez 100 cykli, zwłaszcza po ujemnej stronie ogniwa przepływowego redoks tj. dla reakcji wanadu V^{2+}/V^{3+} .

Elektrody powstałe ze zmodyfikowanego filcu węglowego znajdują szczególne zastosowanie w wanadowych ogniwach przepływowych redoks pracujących w roztworze wanadu (0.1–1.6 mol l⁻¹) rozpuszczonym w kwasie siarkowym (1–2 mol l⁻¹). Elektrody tego typu urządzenia oddzielone są membraną jonoselektywną. Elektrody te wykonane są z filcu węglowego, które zostały uprzednio zmodyfikowane solą azotanu (V) metalu alkalicznego.

Wanadowe ogniwo przepływowe redoks zawierające elektrody z filcu węglowego modyfikowane według wynalazku charakteryzuje się wyższą wydajnością pracy ogniwa, zwiększoną odwracalnością reakcji redoks oraz wzrostem wartości prądowych. Zaobserwowano, że niektóre reakcje uboczne mogą prowadzić do spadku wydajności VRFB. Ponieważ para redoks V^{2+}/V^{3+} działa przy $E_0 = -0,255$ V vs. SHE, wydzielanie H₂ jest reakcją konkurencyjną po ujemnej stronie VRFB, która prowadzi do zmiany pH i stężenia elektrolitu.

Przedstawiona modyfikacja węgla przyczynia się do zahamowania niekorzystnej reakcji wydzielania wodoru po ujemnej stronie wanadowego ogniwa przepływowego redoks. Dzięki temu możliwe jest opóźnienie bądź zahamowanie reakcji związanych z degradacją układu a ogniwo przepływowe redoks zachowuje wysoką wydajność procesów utleniania redukcji. Dodatkowo, przedstawione traktowanie filcu węglowego stopioną solą azotanową zwiększa zwilżalność elektrod, co jest szczególnie korzystne, gdy materiał elektrodowy wykazuje znaczne właściwości hydrofobowe. Wynalazek ten przedstawia opracowanie stosunkowo taniej i łatwej metody utleniania powierzchni filcu węglowego za pomocą soli azotanowej.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady realizacji.

Przykład 1

Filc węglowy stanowi materiał elektrodowy do wanadowego ogniwa przepływowego redoks. Z filcu wycięto prostokątne elektrody o wymiarach 2x5 cm. Następnie elektrodę umieszczono w tyglu niklowym, do którego dodano 5 g azotanu (V) potasu i poddano termicznej modyfikacji w temperaturze 420°C przez 10 min. Tak przygotowany materiał węglowy traktowano wodą destylowaną a następnie wycięto krążki o średnicy 10 mm, które umieszczono w naczyniu elektrochemicznym oraz nasączono elektrolitem (0.1 mol l⁻¹ VOSO₄ w 2 mol l⁻¹ H₂SO₄). Taki układ elektrochemiczny wykazuje następujące parametry: lepszą żywotność ogniwa (>100 cykli), lepszą odwracalność reakcji redoks, tj. stosunek gęstości prądu dla pików utleniania-redukcji bliski bądź równy 1 oraz różnica potencjału pików utleniania-redukcji równa 0,2 V.

Przykład 2

Filc węglowy stanowi materiał elektrodowy do wanadowego ogniwa przepływowego redoks. Z filcu wycięto prostokątne elektrody o wymiarach 2x5 cm. Następnie elektrodę umieszczono w tyglu niklowym, do którego dodano 5 g azotanu (V) potasu i poddano termicznej modyfikacji w temperaturze 500°C przez 12 h. Tak przygotowany materiał węglowy traktowano wodą destylowaną a następnie wycięto krążki o średnicy 10 mm, które umieszczono w naczyniu elektrochemicznym oraz nasączono elektrolitem (0.1 mol l⁻¹ VOSO₄ w 2 mol l⁻¹ H₂SO₄). Taki układ elektrochemiczny wykazuje następujące pa-

rametry: lepszą żywotność ogniwa (>100 cykli), lepszą odwracalność reakcji redoks, tj. stosunek gęstości prądu dla pików utleniania-redukcji bliski bądź równy 1 oraz różnica potencjału pików utleniania-redukcji równa 0,2 V.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób modyfikacji filcu węglowego do elektrod wanadowych ogniwa przepływowych redoks **znamienny tym**, że filc węglowy do elektrod wanadowego ogniwa przepływowego redoks modyfikuje się azotanem (V) potasu (KNO_3) w stanie stopionym poprzez termiczne utlenianie filcu w obecności soli, 0,1–1 g cm^{-2} elektrody, korzystnie 0,5 g cm^{-2} elektrody, w czasie od 10 min do 12 h, korzystnie 12 h, w temperaturze od 400–500°C, korzystnie 500°C.