

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238111**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **411974**

(51) Int.Cl.
H01G 9/04 (2006.01)
H01G 11/22 (2013.01)

(22) Data zgłoszenia: **13.04.2015**

(54) **Zastosowanie modyfikacji materiału węglowego do elektrod kondensatora elektrochemicznego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
24.10.2016 BUP 22/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
05.07.2021 WUP 14/21

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

(72) Twórca(y) wynalazku:
GRZEGORZ LOTA, Poznań, PL
PIOTR KRAWCZYK, Pałędzie, PL
ŁUKASZ KOLANOWSKI, Poznań, PL
KATARZYNA LOTA, Poznań, PL
MAREK BARANIAK, Poznań, PL
TOMASZ BUCHWALD, Poznań, PL

PL 238111 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji materiału węglowego do elektrod w kondensatorze elektrochemicznym.

Kondensatory elektrochemiczne akumulują/oddają ładunek elektryczny głównie poprzez elektrostatyczną odwracalną adsorpcję jonów elektrolitu na powierzchni materiału aktywnego, który jest elektrochemicznie stabilny oraz ma dobrze rozwiniętą i dostępną dla jonów powierzchnię.

Pod względem elektrycznym kondensatory elektrochemiczne dostarczają/odbierają energię o dużej gęstości mocy (czas ładowania/wyładowania poniżej minuty). Jednak uzyskiwane wartości energii właściwych są niskie (ok. 4 Wh kg⁻¹ wobec ok. 150 Wh kg⁻¹ dla ogniw elektrochemicznych). Charakteryzują się ponadto wysoką trwałością cykliczną (ładowania/wyładowania) oraz odpornością na oddziaływania wysokich wartości natężeń prądu. W związku z powyższym są to układy, które wypełniają lukę między bateriami a konwencjonalnymi, dielektrycznymi kondensatorami. Wykorzystywane są wszędzie tam gdzie potrzebne jest skokowe oddanie lub przyjęcie energii. Przekłada się to na szerokie ich zastosowanie w wielu obszarach życia codziennego np. pojazdach hybrydowych i elektrycznych, systemach zasilania rezerwowego itp.

Kondensatory elektrochemiczne nazywane również superkondensatorami są układami składającym się z dwóch elektrod, elektrolitu oraz separatora. Superkondensatory dzięki wykorzystaniu odpowiednich materiałów elektrodowych oraz elektrolitu są w stanie magazynować kilkaset razy więcej ładunku niż konwencjonalne kondensatory i uwalniać ją z odpowiednio większą energią, a trwałość cykliczna może dochodzić nawet do miliona cykli, bez zauważalnych degradacji właściwości fizykochemicznych elektrod. Ze względu na zależność energii kondensatora od pojemności i jego napięcia wyrażonej wzorem

$$E=0,5CU^2$$

konieczne jest dążenie do uzyskiwania wysokich pojemności przez materiał elektrodowy oraz stosowania elektrolitów o szerokim potencjałowym zakresie trwałości elektrochemicznej. Jako materiały elektrodowe stosuje się najczęściej węgle aktywne o rozbudowanej powierzchni z niewielką ilością dodatków: lepszycza oraz materiału poprawiającego przewodnictwo.

Nieustannie prowadzi się badania mające na celu wzrost pojemności uzyskiwanych w superkondensatorach. Jednym z kierunków badań są próby osiągnięcia wzrostu pojemności poprzez wymuszanie reakcji pseudopojemnościowych, które są związane z procesami przeniesienia ładunku na granicy faz elektroda/elektrolit (procesy faradajowskie). Zachodzenie tych reakcji umożliwia obecność m.in. tlenków metali przejściowych (Y. Dan, H. Lin, X. Liu, J. Zhao, Z. Shi, Y. Guo, *Electrochimica Acta* 83 (2012) 175–182; J. Ni, H. Wang, Y. Qu, L. Gao, *Physica Scripta* 87 (2013), V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, *Energy and Environmental Science* 7 (2014) 1597–1614 oraz B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors – Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic, New York, 1999). Przykładem stosowania tlenków metali może być patent nr PL 405072 dotyczący asymetrycznego kondensatora na bazie kompozytu MnO₂/nanowłókna węglowe, a także amerykański patent US 5600535, w którym zastosowano uwodnione amorficzne tlenki rutenu.

Innymi materiałami, które również znalazły zastosowanie w kondensatorach elektrochemicznych są polimery przewodzące. Najczęściej stosowanymi polimerami przewodzącymi są: polianilina, politiofen, polipirol oraz poli(3,4etylenodioksytiofen). Materiały te posiadają wiele zalet, między innymi: łatwa synteza i niski koszt produkcji, wysokie przewodnictwo i przede wszystkim zdolność do przeprowadzania szybkich reakcji utleniania/redukcji odpowiedzialnych za wspomniany wcześniej efekt pseudopojemnościowy (S. Dhibar, P. Bhattacharya, G. Hatui, C.K. Das, *Journal of Alloys and Compounds* 625 (2015) 64–75 oraz R. Liu, J. Duay, T. Lane, S. B. Lee, *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010) 4309–4316).

Reakcje pseudopojemnościowe mogą wynikać nie tylko z odpowiednio modyfikowanych elektrod ale również z zastosowanego elektrolitu (G. Lota, E. Frąckowiak, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 87–90; J. Menzel, K. Fic, M. Meller, E. Frąckowiak, *Journal of Applied Electrochemistry* 44 (2014) 439–445 oraz G. Lota, K. Fic, E. Frąckowiak, *Electrochemistry Communications* 12 (2011) 38–41). Przykładem może być również patent PL 386352, w którym elektroda węglowa pracuje w roztworze jodku lub też patent nr PL 398367, w którym kondensator elektrochemiczny pracuje w roztworach dihydroksybenzenów.

Bardzo dobry efekt zwiększenia pojemności można osiągnąć poprzez obecność w materiale węglowym heteroatomów takich jak azot lub tlen, które wchodzą w skład grup funkcyjnych biorących udział w procesach utleniania i redukcji (F. Beguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frąckowiak, *Advanced Materials* 26 (2014) 2219–2251, oraz F. Beguin, E. Frąckowiak, *Supercapacitors. Materials, Systems and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013).

Obecnie stosowane materiały elektrodowe charakteryzują się wysokimi pojemnościami, dochodzącymi nawet do kilkuset faradów na gram masy aktywnej (dla pojedynczej elektrody). Jako elektrolit w superkondensatorach stosuje się roztwory wodne (o pH od -1 do 15), ciecze jonowe oraz organiczne. Zastosowanie układów organicznych umożliwiłoby rozszerzenie zakresu trwałości elektrochemicznej elektrolitu w stosunku do roztworów wodnych, co przekłada się na szerszy zakres napięciowy pracy urządzenia.

Wykorzystanie ozonu do oczyszczania ścieków wodnych, do przygotowywania wody do celów konsumpcyjnych jest szeroko znana. Natomiast ozon może również stanowić skuteczny czynnik modyfikujący oraz regenerujący materiały węglowe wykorzystywane w różnych dziedzinach. Dzięki reakcji pomiędzy aktywnym ozonem, a materiałem węglowym dochodzi do zwiększania jego stopnia utlenienia (wzrost stężenia tlenu powierzchniowego), w konsekwencji do poprawy aktywności węgla w różnego typu procesach (M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, *Carbon* 41 (2003) 303–307 oraz V. Gómez-Serrano, P.M. Álvarez, J. Jaramillo, F.J. Beltrán, *Carbon* 523 (2002) 523–529). Innym efektem wspomnianych oddziaływań jest modyfikacja niektórych właściwości strukturalnych, m.in. polegająca na rozwinięciu powierzchni BET (P. Krawczyk, *Chemical Engineering Journal* 172 (2011) 1096–1102). W reakcjach ozonowania węgla najczęściej wykorzystuje się gazowy ozon, na znacznie mniejszą skalę procesy te prowadzone są w fazie ciekłej.

Istotą niniejszego wynalazku jest sposób modyfikacji materiału węglowego do elektrod kondensatora elektrochemicznego pracującego w roztworze wodnym (od -1 do 15 pH), organicznym bądź cieczy jonowej, w którym materiał węglowy o rozwinętej powierzchni właściwej 100–3000 m²/g, korzystnie (726 m²/g) przed utworzeniem elektrody modyfikuje się ozonem.

Modyfikowanie materiału węglowego ozonem przeprowadza się w zakresie temperatur od 10 do 140°C oraz przy kontrolowanym przepływie ozonu w zakresie od 0,05 dm³/min do 1 dm³/min na 1 g materiału węglowego w czasie od 1 minuty do 600 minut. Optymalnie 60 min, w temperaturze pokojowej.

Korzystnym jest kiedy materiał węglowy ma postać węgla aktywnego, warstw grafenowych i poligrafenowych, nanorurek węglowych lub nanostrukturalnego węgla amorficznego.

Dzięki zastosowaniu powyższego rozwiązania uzyskano następujące efekty:

- układ ten charakteryzuje się wysoką wydajnością elektryczną oraz pracą cykliczną (rzędu 5000 cykli bez degradacji materiału),
- możliwość zastosowania tego samego materiału dla obu elektrod,
- kondensator pracuje w układzie symetrycznym, zatem jego produkcja jest tania,
- technologia otrzymania modyfikowanych materiałów węglowych kondensatora elektrochemicznego jest ekologiczna, nie wprowadzono metali i tlenków metali ciężkich,
- istnieje możliwość prostego odzysku materiałów elektrodowych,
- układ może być obciążany dużymi gęstościami prądowymi nawet do 20 A g⁻¹,
- uzyskana moc przyjmuje wysokie wartości 3–5 kW kg⁻¹.

PRZYKŁAD 1

Przykład przedstawia korzystny wpływ modyfikacji handlowo dostępnego materiału węglowego (Norit GSX) ozonem na pojemnościowe charakterystyki kondensatora, w którym jako elektrolit zastosowano 1 M kwas siarkowy (VI).

Do szklanego reaktora wprowadzono materiał węglowy w ilości 2 g. Proces ozonowania węgla aktywnego prowadzono w warunkach dynamicznych przepuszczając gazowy ozon przez złożę utworzone przez modyfikowany materiał węglowy. Kontrolowana prędkość przepływu ozonu, odpowiadająca ozonowaniu 1 g węgla aktywnego wynosiła 0,45 dm³/min. Proces prowadzony był przez 60 minut w temperaturze pokojowej. Źródłem ozonu był ozonator zasilany sprężonym powietrzem. Powierzchnia BET uzyskanego materiału węglowego wynosiła 726 m²/g.

Następnie wytworzono elektrody w kształcie tabletek o masie ok. 10 mg i geometrycznej powierzchni 0,8 cm². Elektrody kondensatora składały się z 85% wag. węgla, 10% wag. materiału wiążącego oraz 5% wag. sadzy acetylenowej.

Badania elektrochemiczne przeprowadzono w systemie Swagelok, w 1 M kwasie siarkowym (VI). Parametry pracy kondensatora wyznaczono przy użyciu następujących metod: voltamperometrii cyklicznej (1–100 mV/s), galwanostatycznego ładowania/wyładowania (100 mA/g – 20 A/g) oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (1 mHz – 100 kHz). Wartości pojemności [F/g] dla materiału węglowego niemodyfikowanego i modyfikowanego ozonem przedstawiono w tabeli 1.

PRZYKŁAD 2

Przykład przedstawia korzystny wpływ modyfikacji handlowo dostępnego materiału węglowego (Norit GSX) ozonem na pojemnościowe charakterystyki kondensatora, w którym jako elektrolit zastosowano 6 M wodorotlenek potasu.

Do szklanego reaktora wprowadzono materiał węglowy w ilości 2 g. Proces ozonowania węgla aktywnego prowadzono w warunkach dynamicznych przepuszczając gazowy ozon przez złożę utworzone przez modyfikowany materiał węglowy. Kontrolowana prędkość przepływu ozonu, odpowiadająca ozonowaniu 1 g węgla aktywnego wynosiła 0,45 dm³/min. Proces prowadzony był przez 60 minut w temperaturze pokojowej. Źródłem ozonu był ozonator zasilany sprężonym powietrzem. Powierzchnia BET uzyskanego materiału węglowego wynosiła 726 m²/g.

Następnie wytworzono elektrody w kształcie tabletek o masie ok. 10 mg i geometrycznej powierzchni 0,8 cm². Elektrody kondensatora składały się z 85% wag. węgla, 10% wag. materiału wiążącego oraz 5% wag. sadzy acetylenowej.

Badania elektrochemiczne przeprowadzono w systemie Swagelok, w 6 M wodorotlenku potasu. Parametry pracy kondensatora wyznaczono przy użyciu następujących metod: voltamperometrii cyklicznej (1–100 mV/s), galwanostatycznego ładowania/wyładowania (100 mA/g – 20 A/g) oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (1 mHz – 100 kHz). Wartości pojemności [F/g] dla materiału węglowego niemodyfikowanego i modyfikowanego ozonem przedstawiono w tabeli 1.

PRZYKŁAD 3

Przykład przedstawia korzystny wpływ modyfikacji handlowo dostępnego materiału węglowego (Norit GSX) ozonem na pojemnościowe charakterystyki kondensatora, w którym jako elektrolit zastosowano 1 M siarczan (VI) sodu.

Do szklanego reaktora wprowadzono materiał węglowy w ilości 2 g. Proces ozonowania węgla aktywnego prowadzono w warunkach dynamicznych przepuszczając gazowy ozon przez złożę utworzone przez modyfikowany materiał węglowy. Kontrolowana prędkość przepływu ozonu, odpowiadająca ozonowaniu 1 g węgla aktywnego wynosiła 0,45 dm³/min. Proces prowadzony był przez 60 min w temperaturze pokojowej. Źródłem ozonu był ozonator zasilany sprężonym powietrzem. Powierzchnia BET uzyskanego materiału węglowego wynosiła 726 m²/g.

Następnie wytworzono elektrody w kształcie tabletek o masie ok. 10 mg i geometrycznej powierzchni 0,8 cm². Elektrody kondensatora składały się z 85% wag. węgla, 10% wag. materiału wiążącego oraz 5% wag. sadzy acetylenowej.

Badania elektrochemiczne przeprowadzono w systemie Swagelok, w 1 M siarczanie (VI) sodu. Parametry pracy kondensatora wyznaczono przy użyciu następujących metod: voltamperometrii cyklicznej (1–100 mV/s), galwanostatycznego ładowania/wyładowania (100 mA/g – 20 A/g) oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (1 mHz – 100 kHz). Wartości pojemności [F/g] dla materiału węglowego niemodyfikowanego i modyfikowanego ozonem przedstawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1. Zestawienie wartości pojemności kondensatora w [F/g]

Material węglowy	Metoda	Kondensator działający w 1M H ₂ SO ₄	Kondensator działający w 6M KOH	Kondensator działający w 1M Na ₂ SO ₄
Niemodyfikowany	woltamperometria cykliczna (10mV/s)	91	79	50
	galwanostatyczne ładowanie/wyładowanie (0,5A/g)	91	81	48
	elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (1mHz)	97	92	52
Modyfikowany ozonem w temperaturze pokojowej (60 min)	woltamperometria cykliczna (10mV/s)	106	110	65
	galwanostatyczne ładowanie/wyładowanie (0,5A/g)	108	112	64
	elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (1mHz)	117	123	80

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób modyfikacji materiału węglowego do elektrod kondensatora elektrochemicznego pracującego w roztworze wodnym (od -1 do 15 pH), organicznym bądź cieczy jonowej elektrod, **znamienny tym**, że materiał węglowy o rozwiniętej powierzchni właściwej 100–3000 m²/g, korzystnie (726 m²/g) przed utworzeniem elektrody modyfikuje się ozonem w zakresie temperatur od 10 do 140°C, przy kontrolowanym przepływie ozonu w zakresie od 0,05 dm³/min do 1 dm³/min na 1 g materiału węglowego oraz w czasie od 1 minuty do 600 minut.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, iż materiał węglowy ma postać węgla aktywnego, warstw grafenowych i poligrafenowych, nanorurek węglowych lub nanostrukturalnego węgla amorficznego.