

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **204948**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **375062**

(22) Data zgłoszenia: **13.05.2005**

(51) Int.Cl.

H01G 9/22 (2006.01)

G01N 27/403 (2006.01)

(54)

Elektroda dla kondensatora elektrochemicznego

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

27.11.2006 BUP 24/06

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

26.02.2010 WUP 02/10

(73) Uprawniony z patentu:

Uniwersytet Warszawski, Warszawa, PL
Instytut Chemii Przemysłowej im. Prof.
Ignacego Mościckiego, Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

Andrzej Czerwiński, Warszawa, PL
Mariusz Łukaszewski, Warszawa, PL
Artur Żurowski, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:

Anna Królikowska, Rzecznik Patentowy,
INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

PL 204948 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest elektroda dla kondensatora elektrochemicznego nazywanego superkondensatorem.

Rozwój przemysłu, zwłaszcza elektronicznego o wysokim poziomie technologii, wymaga coraz lepszych urządzeń do przechowywania energii. Należą do nich kondensatory elektrochemiczne (nazywane także superkondensatorami) o znacznie ulepszonych parametrach, takich jak moc. Kondensatory elektrochemiczne różnią się, między innymi, sposobem przechowywania energii oraz materiałem elektroaktywnym elektrod. Jedną grupę stanowią superkondensatory z elektryczną warstwą podwójną, w których materiałem elektroaktywnym elektrody jest zazwyczaj aktywny węgiel o dużej powierzchni właściwej, a w procesie magazynowania energii wykorzystuje się głównie pojemność warstwy podwójnej utworzonej na granicy faz elektroda/elektrolit. Na powierzchni elektrody nie zachodzą zmiany chemiczne w procesie ładowania/rozładowywania. Inną grupą są superkondensatory (typu faradajowskiego) wykorzystujące pseudopojemność materiału elektroaktywnego, w których procesom ładowania/rozładowywania towarzyszą reakcje redoks na powierzchni elektrody. W odróżnieniu od konwencjonalnych akumulatorów procesy te zachodzą w cienkiej warstwie substancji elektroaktywnej. Jako materiały posiadające pseudopojemność opisano głównie tlenki metali, takie jak tlenek rutenu (RuO_2), irydu, kobaltu, molibdenu i wolframu [B.E. Conway, J. Electrochem. Soc., 138, 1539 (1991)]. Szczególnie korzystny jest RuO_2 . Tlenki wymagają zazwyczaj zastosowania dodatków przewodzących.

Przykładami elektrod superkondensatora grupy redoks jest też platyna z podpotencjałowo osadzonym wodorem.

Z opisu patentowego USA nr 5 585 999 znana jest również dodatnia odwracalna elektroda redoks superkondensatora, zawierająca jako elektroaktywną warstwę: Pd/PdCl_2 osadzoną na obojętnym podłożu węglowym o dużej powierzchni. W procesie ładowania metaliczny Pd utlenia się odwracalnie do PdCl_2 w stopionej soli chloroglinianowej. W procesie rozładowywania następuje redukcja PdCl_2 do Pd. Trzecią grupę stanowią superkondensatory, w których jako materiał elektroaktywny wykorzystuje się przewodzące polimery.

Pallad i jego stopy są - jako układy absorbujące wodór - przedmiotem wielu badań. W przypadku stopów badania te są interesujące raczej z naukowego punktu widzenia, ponieważ nawet niewielkie zmiany w składzie stopu mogą spowodować znaczne zmiany w pojemności układu względem wodoru i stabilności wodoru.

Przedmiotem wynalazku jest elektroda dla superkondensatora, której pseudopojemność właściwa jest porównywalna z danymi notowanymi dla superkondensatorów wykorzystujących różne odwracalne reakcje insercji do struktury krystalicznej elektrod, np. z RuO_2 lub z polimerów i większa niż pojemność typowych superkondensatorów z warstwą podwójną.

Elektroda według wynalazku posiadająca warstwę elektroaktywną zawierającą pallad, osadzoną na podłożu węglowym, charakteryzuje się tym, że elektroaktywną warstwę stanowi cienka warstwa palladu lub stopu palladu z rodem (Pd+Rh), w którym ilość Pd wynosi co najmniej 80% atomowych, osadzona na usieciowanym węglu szklistym ewentualnie pokrytym warstwą złota, przy czym warstwa palladu lub stopu palladu z rodem stanowi fazę ładowania/rozładowywania w procesie sorpcji/desorpcji wodoru.

W elektrodzie według wynalazku warstwa Pd lub Pd+Rh osadzona na usieciowanym węglu szklistym stanowi fazę ładowania/rozładowywania, co oznacza: $\text{H}/(\text{Pd+Rh})$ w elektrodzie naładowanej i (Pd+Rh) w elektrodzie rozładowanej.

Pseudopojemność właściwa elektrody według wynalazku wynosi od 130 do 540 F/g

Jest korzystnie, jeśli stop Pd+Rh zawiera 80 - 99% atomowych Pd, zwłaszcza 92 - 97% Pd.

Grubość elektroaktywnej warstwy Pd lub Pd+Rh może wynosić od 0,1 do 10 mikrometrów, korzystnie 0,5 - 1 mikrometra.

Stwierdzono, że w celu kontrolowania ilości absorbowanego wodoru wystarczająca jest warstwa o grubości 0,6 - 1,0 mikrometra.

Podłożem elektrody według wynalazku jest usieciowany węgiel szklisty sam lub pokryty warstwą Au, korzystnie o grubości od 1 do 2 mikrometrów.

Usieciowany węgiel szklisty (reticulated vitreous carbon) jest znany od prawie 30 lat (Chemo-metrics International, Ann Arbor, Mich. Bulletin 176, 1976). Jest to niedrogi, obojętny chemicznie materiał węglowy o otwartych porach, bardzo rozwiniętej powierzchni rzeczywistej i dużej objętości luk.

Jego zaletą jest też duży stosunek powierzchni rzeczywistej do objętości. Objętość luk i pole powierzchni zależą od stopnia porowatości. Ze względu na swoje właściwości przewodzenia prądu usieciowany węgiel szklisty jest stosowany jako materiał elektrodowy [J. Wang, *Electrochim. Acta*, 26 (1981) 1726].

Porowatość podłoża z usieciowanego węgla szklistego może być w szerokim zakresie, na przykład od 3 do 600 p/cm (porów na centymetr). Objętość luk może wynosić od 80 do 97%, np. 90 - 97%. Wielkość porów zależy od procesu wytwarzania. Gęstość porowatego usieciowanego węgla szklistego zazwyczaj wynosi ok. 0,045 do 0,055 g/cm³, np. 0,048 g/cm³.

Można stosować usieciowany węgiel szklisty niemodyfikowany lub modyfikowany [patrz np. cytowany wyżej J. Wang *Electrochim. Acta*, 26 (1981) 1721-1726], Z. Rogulski i inni *Polish J.Chem*, 78, (2004) 1357-1370.

Elektrodę według wynalazku można otrzymać następująco. Podłoże, które stanowi kształtkę z usieciowanego węgla szklistego (nazywanego w skrócie UWS), po odtłuszczeniu i zagotowaniu w wodzie lub roztworze elektrolitu pokrywa się elektrolitycznie warstwą Pd lub stopu Pd+Rh z odpowiedniej kąpeli, np. chlorkowej. Elektroosadzanie zazwyczaj prowadzi się w temperaturze pokojowej.

Czas elektrolizy zależy od żądanej grubości warstwy, co można obliczyć na podstawie przepływającego ładunku oraz powierzchni podłoża.

W innym wariantcie wykonania jako podłoże stosuje się usieciowany węgiel szklisty pokryty elektrolitycznie warstwą Au.

Stwierdzono, że przez osadzenie cienkiej warstwy Pd lub stopu Pd+Rh na usieciowanym węglu szklistym, ewentualnie pokrytym warstwą Au, można otrzymać elektrodę superkondensatora o pseudopojemności od 130-540 F/g. Warstwa Pd lub stopu Pd+Rh osadzona na usieciowanym węglu szklistym stanowi fazę układu ładowania/rozładowywania w procesie elektrochemicznego wprowadzania/ekstrakcji wodoru. Aby scharakteryzować zdolność przechowywania energii przez elektrodę według wynalazku, ładunek zużyty w reakcjach sorpcji/desorpcji wodoru przekształca się w pseudopojemność. Wartości pseudopojemności właściwej (C) oblicza się dla procesu elektrootleniania wodoru absorbowanego jako faza β (potencjał absorpcji od -0,2 do 0 V względem standardowej elektrody wodorowej) zgodnie z równaniem:

$C = Q_{H}^{ox} / (\Delta E \cdot m)$, gdzie Q_{H}^{ox} oznacza ładunek utleniania wodoru, ΔE oznacza zakres potencjału, w którym elektrochemicznie usuwa się cały zaabsorbowany wodór, a m oznacza masę materiału. Obliczenia wykonano dla masy elektroaktywnego materiału, tj. warstwy Pd lub Pd+Rh, a także dla całkowitej masy, tj. sumy masy osadzonej warstwy i podłoża. Pomiar ładunku utleniania (desorpcji) wodoru odbywał się w trakcie woltamperometrii cyklicznej (CV). Eksperymenty prowadzono w temperaturze pokojowej w odtlenionym argonem 0,5 M roztworze H₂SO₄, z którego odbywało się nasycenie, w układzie trójelektrodowym: Hg/Hg₂SO₄/0,5M H₂SO₄ jako elektroda odniesienia i siatka Pt jako elektroda pomocnicza. Potencjały przeliczano względem SHE.

Charakterystykę pseudopojemności podano w tabeli 1. Dla porównania analogiczne próby i obliczenia przeprowadzono dla: Pd/Au i Pd+Rh/Au (jako podłoże stosowano przewodnik ze złota 99,9%, średnica 0,5 mm)

T a b e l a 1. Charakterystyka pseudopojemności absorbujących wodorów warstw Pd i Pd+Rh osadzonych na różnych podłożach

Materiał elektroaktywny	Pseudopojemność właściwa (F/g)	
	dla masy elektroaktywnej	dla całkowitej masy
Pd+Rh/UWS	1100-2200	250-540
Pd+Rh/Au/UWS	1500-2200	220-320
Pd+Rh/Au	3100-4900	13-23
Pd/Au	3300-4000	7-11
Pd/UWS	1000-2000	240-430
Pd/Au/UWS	1000-2000	130-200

Pseudopojemność dla całkowitej masy jest mniejsza niż dla masy elektroaktywnej. Jednak dane zamieszczone w tabeli pokazują, że dla elektrody według wynalazku zawierającej warstwę Pd lub Pd+Rh osadzoną na UWS lub Au/UWS pseudopojemność właściwa obliczona dla całkowitej masy jest porównywalna z odpowiednimi wartościami dla superkondensatorów, w których wykorzystuje się różne reakcje insercji, np. zawierających elektrody z polimerów lub RuO_2 i większą niż typowych kondensatorów z warstwą podwójną. Chociaż w przypadku warstwy osadzonej na UWS pokrytym elektrolitycznie Au pseudopojemność właściwa odniesiona do całkowitej masy jest niższa niż dla warstwy osadzonej na niepokrytym UWS, wydaje się, że w praktycznych zastosowaniach podłoże Au/UWS jest korzystniejsze ze względu na lepszą adhezję osadzanej warstwy do podłoża.

Należy także zaznaczyć, że w warunkach woltamperometrii cyklicznej wartości pseudopojemności obliczone zgodnie z wyżej podanym równaniem były dla poszczególnej próbki wyższe przy niższych prędkościach polaryzacji. Wynika to z faktu, że prędkość polaryzacji wpływa na kształt i szerokość piku utleniania wodoru, a w rezultacie na ΔE . Przy niższej prędkości polaryzacji cały zaabsorbowany wodór może być utleniony w stosunkowo niższym zakresie potencjału, co odzwierciedla się wzrostem pseudopojemności.

Właściwości elektrody według wynalazku, takie jak wysoka pseudopojemność, a także znaczny prąd rozładowania pozwalają na zastosowanie jej jako elektrody superkondensatora, zwłaszcza dla urządzeń elektronicznych, pojazdów i narzędzi elektrycznych, szczególnie w momencie uruchamiania urządzenia.

Na załączonych rysunkach fig. 1a-1f przedstawiają krzywe woltamperometrii cyklicznej rejestrowane w obszarze wodoru dla elektrod:

Pd/Au, szybkość polaryzacji $0,005 \text{ V.s}^{-1}$ (1a); Pd/UWS, szybkość polaryzacji $0,005 \text{ V.s}^{-1}$ (1b); Pd/UWS, szybkość polaryzacji $0,001 \text{ V.s}^{-1}$ (1c); 97% Pd+Rh/UWS, szybkość polaryzacji $0,005 \text{ V.s}^{-1}$ (1d); 97% Pd+Rh/UWS, szybkość polaryzacji $0,001 \text{ V.s}^{-1}$ (1e); 96%Pd+Rh/Au, szybkość polaryzacji $0,005 \text{ V.s}^{-1}$ (1f);

Fig. 2 przedstawia zależność zdolności absorpcji wodoru (H/Pd) od potencjału absorpcji (E) dla Pd na różnych podłożach:

Pd/Au (krzywa -x-); Pd/UWS (krzywa -•-); Pd/Au/UWS (krzywa -Δ-).

Fig. 3 przedstawia zależność zdolności absorpcji wodoru (H/M) od potencjału absorpcji (E) dla M=Pd+Rh na różnych podłożach: 96% Pd+Rh/Au (krzywa -x-); 97% Pd+Rh/UWS (krzywa -•-); 96% Pd+Rh/Au/UWS (krzywa -Δ-).

Fig. 4 pokazuje wykonane za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) zdjęcia elektrod Pd+Rh: (a) świeżo osadzonej warstwy 93% Pd+Rh/Au; (b) 93% Pd+Rh/Au po absorpcji wodoru; (c) świeżo osadzonej warstwy 97% Pd+Rh/UWS; (d) 97% Pd+Rh/UWS po absorpcji wodoru; (e) świeżo osadzonej warstwy 96% Pd+Rh/Au/UWS; (f) 96% Pd+Rh/Au/UWS po absorpcji wodoru.

Podane w opisie i zastrzeżeniach składy stopów wyrażono w procentach atomowych.

Niżej podane przykłady bliżej ilustrują wynalazek.

P r z y k ł a d. Kształtki z usieciowanego węgla szklanego w formie bloków o objętości od 0,2 do $0,5 \text{ cm}^3$ i porowatości około 7,8 porów/cm (20 ppi) odtłuszczone acetonem i utrzymywane we wrzącej wodzie przez około 20 minut. Część kształtek pokryto elektrolitycznie złotem. Otrzymane kształtki stanowiły podłoże, na którym osadzono elektroaktywne warstwy zawierające od 92 do 97% Pd (3-8% Rh). Warunki osadzania warstw podano w tabeli 2.

Dla porównania jako podłoże stosowano przewodnik ze złota (99,9%, średnica: 0,5 mm).

T a b e l a 2.

Skład kąpiel i potencjały osadzania warstw na usieciowanym węglu szklanym (UWS) (25°C).

Osadzana warstwa	Skład kąpiel	Potencjał vs. SHE (V)	
		UWS	Przewodnik Au lub Au/UWS
Pd+Rh (92-97% Pd)	0,09 M PdCl_2 0,08 M RhCl_3 0,83 M HCl	0,36	0,36
Pd	0,11 M PdCl_2 1 M HCl	0,31	0,36
Au	0,07 M HAuCl_4	0,36	

Grubość warstwy Pd+Rh wynosiła 0,6-1,0 mikrona w celu kontrolowania ilości absorbowanego wodoru.

Właściwości elektrochemiczne elektrod otrzymanych w warunkach podanych w tabeli 2 badano za pomocą voltamperometrii cyklicznej (CV) w temperaturze pokojowej w 0,5 M roztworze H_2SO_4 odtlenionym strumieniem argonu. Wszystkie eksperymenty prowadzono w układzie trójelektrodowym z użyciem: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ jako elektrody odniesienia i siatki Pt jako elektrody pomocniczej. Potencjały przeliczano względem SHE.

Krzywe voltamperometrii cyklicznej rejestrowano w obszarze wodoru dla elektrod: Pd/Au, szybkość polaryzacji $0,005 \text{ V.s}^{-1}$ (1a); Pd/UWS, szybkość polaryzacji $0,005 \text{ V.s}^{-1}$ (1b); Pd/UWS, szybkość polaryzacji $0,001 \text{ V.s}^{-1}$ (1c);

97% Pd-t-Rh/UWS, szybkość polaryzacji $0,005 \text{ V.s}^{-1}$ (1d);

97% Pd+Rh/UWS, szybkość polaryzacji $0,001 \text{ V.s}^{-1}$ (1e);

96% Pd+Rh/Au, szybkość polaryzacji $0,005 \text{ V.s}^{-1}$ (1f);

Prądy katodowe są spowodowane redukcją jonów H^+ w etapie absorpcji wodoru, a prądy anodowe pochodzą z utleniania atomów H podczas usuwania zaabsorbowanego wodoru. W badaniach absorpcji wodoru wprowadzano przy stałym potencjale. Czas polaryzacji zapewniający pełne nasycenie wodorem określono w oddzielnym eksperymencie na podstawie przebiegu krzywych chronoamperometrycznych. Po zakończeniu absorpcji rejestrowano CV i obliczano ilość zaabsorbowanego wodoru z ładunku utleniania otrzymanego przez całkowanie prądów pików anodowych na krzywej CV. W przypadku warstw osadzonych na przewodniku z Au wodor był usuwany przy $0,01 \text{ V.s}^{-1}$. W przypadku elektrod z podłożem z UWS utlenienie całego zaabsorbowanego wodoru wymagało niższej prędkości, tzn. $0,005$ lub $0,002 \text{ V.s}^{-1}$.

Badano także zależność zdolności absorpcji wodoru (H/M) od potencjału absorpcji (E) dla warstw Pd na różnych podłożach:

Pd/Au (fig. 2 krzywa -x-);

Pd/UWS (fig. 2 krzywa -•-);

Pd/Au/UWS (fig. 2 krzywa -Δ-), a także stopu Pd+Rh na różnych podłożach:

96% Pd+Rh/Au (fig. 3 krzywa -x-); 97% Pd+Rh/UWS (fig. 3 krzywa -•-) oraz 96% Pd+Rh/Au/UWS (fig. 3 krzywa -Δ-).

Przy stosunkowo wysokich potencjałach (obszar 1) występuje tylko adsorbowany wodor oraz wodor zaabsorbowany jako faza α . Gwałtowny wzrost ilości sorbowanego wodoru w obszarze 2 odpowiada przejściu fazy α - β . Przy niższych potencjałach zaabsorbowany wodor występuje jako faza β , jego ilość osiąga wartość stałą (obszar 3).

Nie zaobserwowano wpływu podłoża z UWS na absorpcję wodoru przez osadzoną warstwę Pd i stopu Pd+Rh.

Maksymalne wartości stosunku H/Pd wynoszą ok. 0,75 dla warstw Pd osadzonych na Au i 0,69-0,73 dla warstw Pd osadzonych na UWS.

Maksymalne wartości stosunku wodoru do metalu (Pd+Rh) są w zakresie: ok. 0,73-0,75 dla warstw osadzonych na Au (skład stopu 92-96% Pd) oraz 0,66-0,78 dla warstw osadzonych na UWS (96-97% Pd w stopie).

Zdjęcia elektrod Pd+Rh wykonane za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) fig. 4a-4f pokazują, że po absorpcji/desorpcji wodoru zmienia się struktura powierzchni elektrody, przy czym lepszą adhezję otrzymuje się na podłożu z UWS pokrytego warstwą Au (jest mniej pęknięć po wielokrotnym wprowadzaniu i usuwaniu wodoru).

Zastrzeżenia patentowe

1. Elektroda dla kondensatora elektrochemicznego posiadająca warstwę elektroaktywną zawierającą pallad, osadzoną na podłożu węglowym, **znamienna tym**, że elektroaktywną warstwę stanowi cienka warstwa palladu lub stopu palladu z rodem (Pd+Rh), w którym ilość Pd wynosi co najmniej 80% atomowych, osadzona na usieciowanym węglu szklistym ewentualnie pokrytym warstwą złota, przy czym warstwa palladu lub stopu palladu z rodem stanowi fazę ładowania/rozładowywania w procesie sorpcji/desorpcji wodoru.

2. Elektroda według zastrz. 1, **znamienna tym**, że elektroaktywną warstwę stanowi stop Pd+Rh zawierający 80 - 99% atomowych Pd.

3. Elektroda według zastrz. 2, **znamienna tym**, że elektroaktywną warstwę stanowi stop Pd+Rh zawierający 92 - 97% Pd.

4. Elektroda według zastrz. 1, **znamienna tym**, że elektroaktywna warstwa ma grubość od 0,1 do 10 mikrometrów.

5. Elektroda według zastrz. 4, **znamienna tym**, że elektroaktywną warstwa ma grubość od 0,5 - 1 mikrometra.

Rysunki

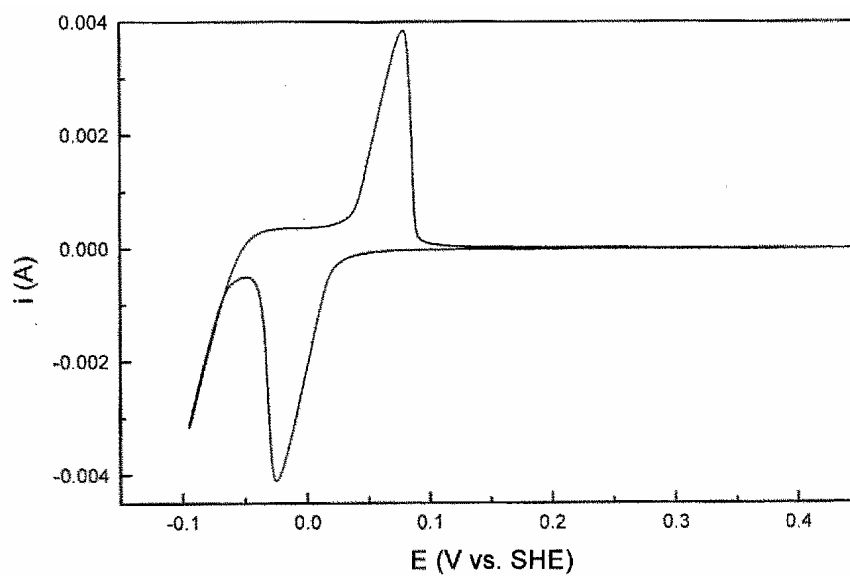


Fig. 1a

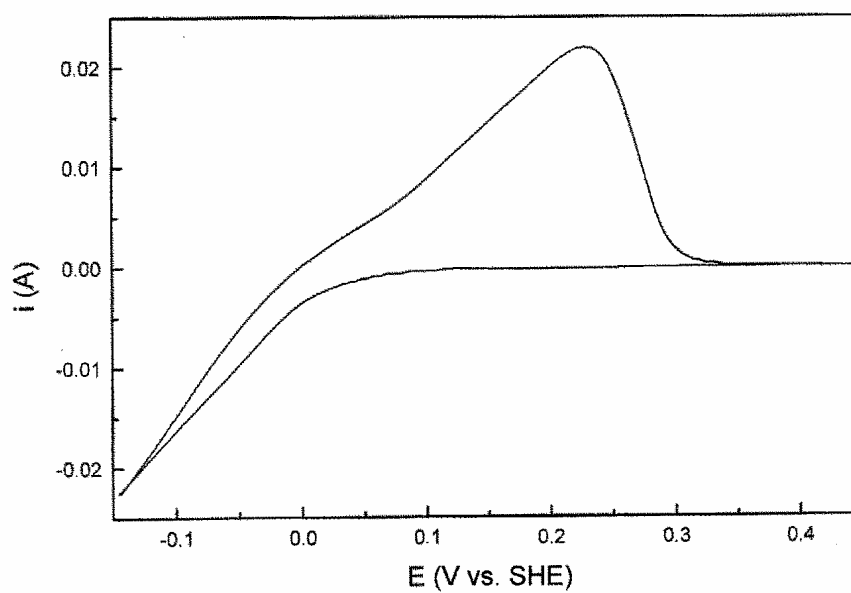


Fig. 1b

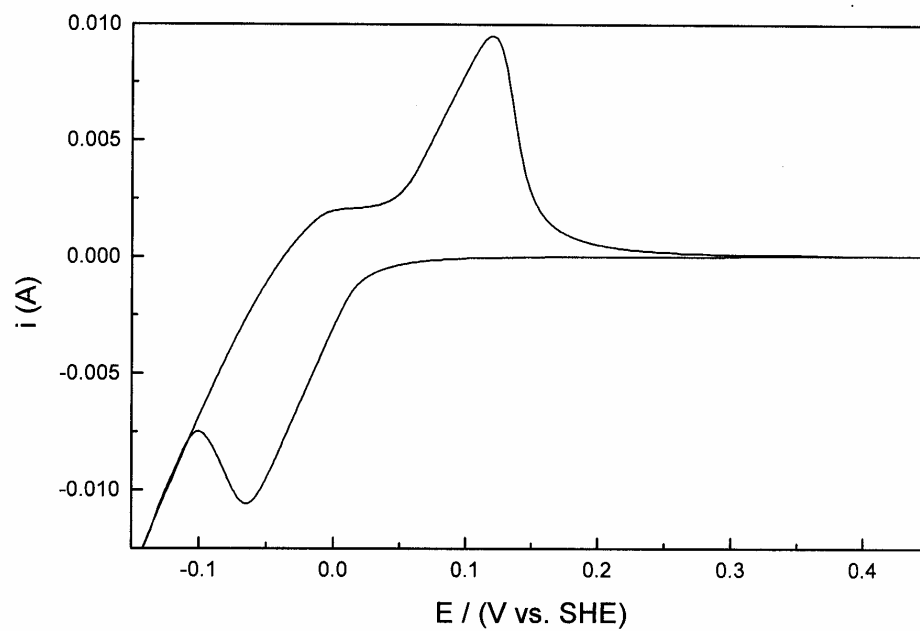


Fig. 1c

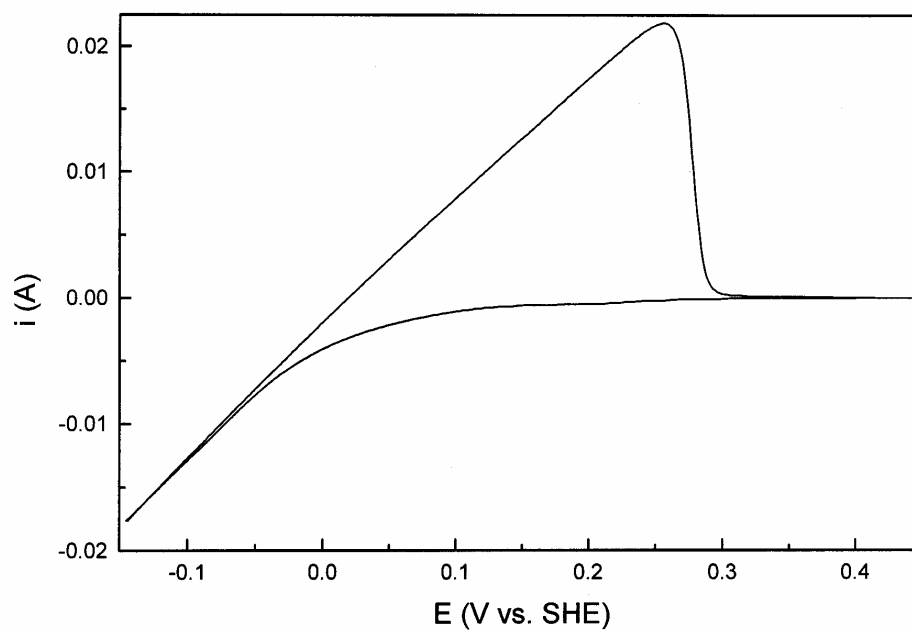


Fig. 1d

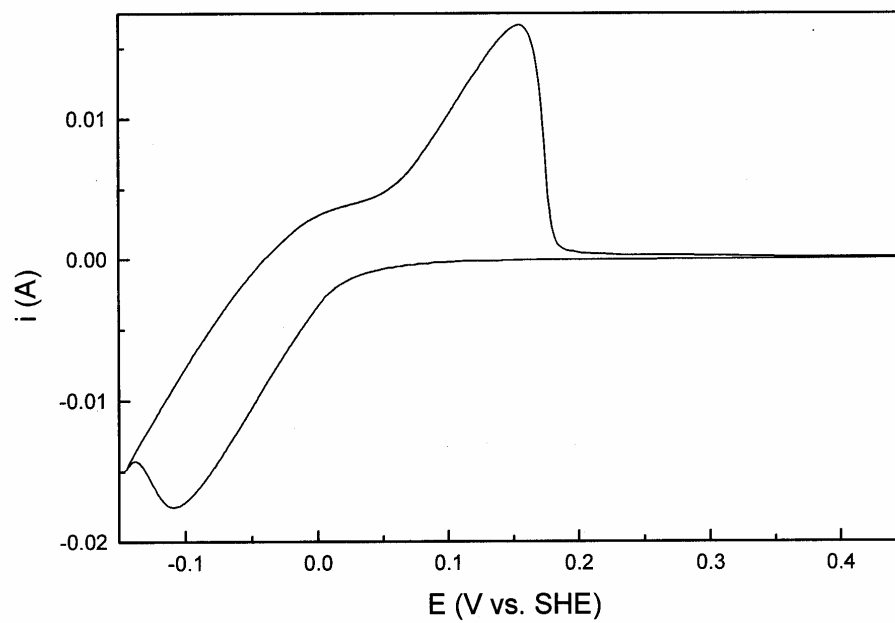


Fig. 1e

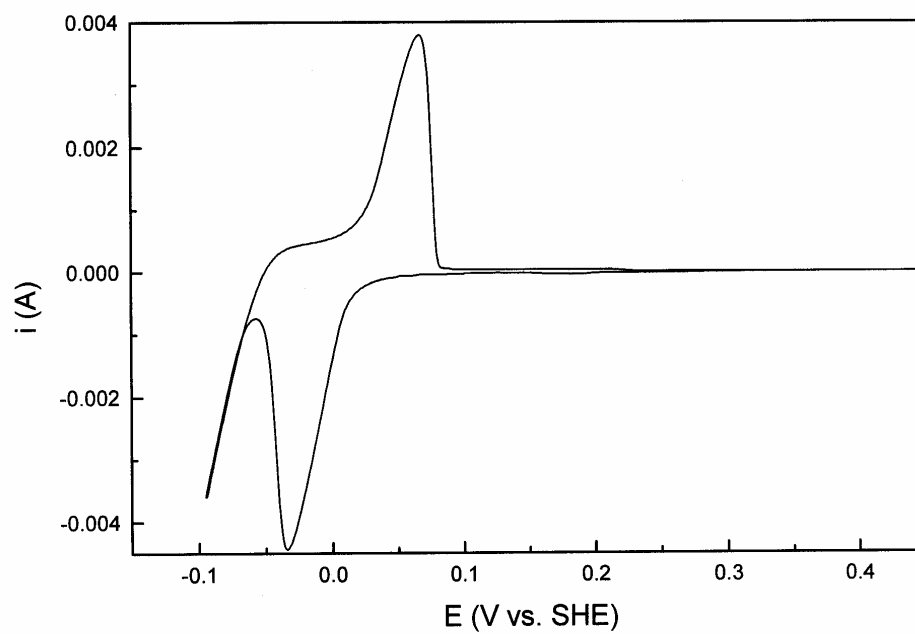


Fig. 1f

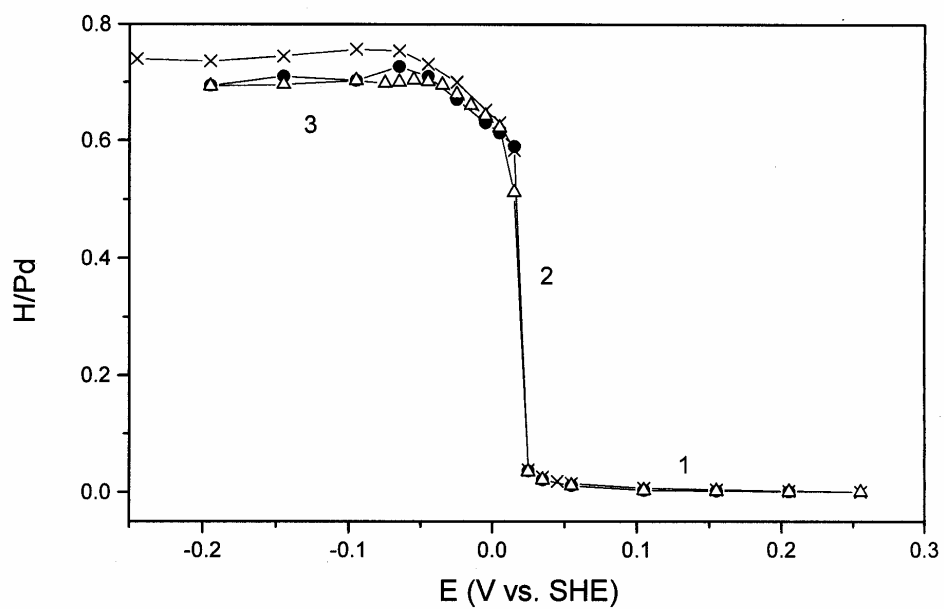


Fig. 2

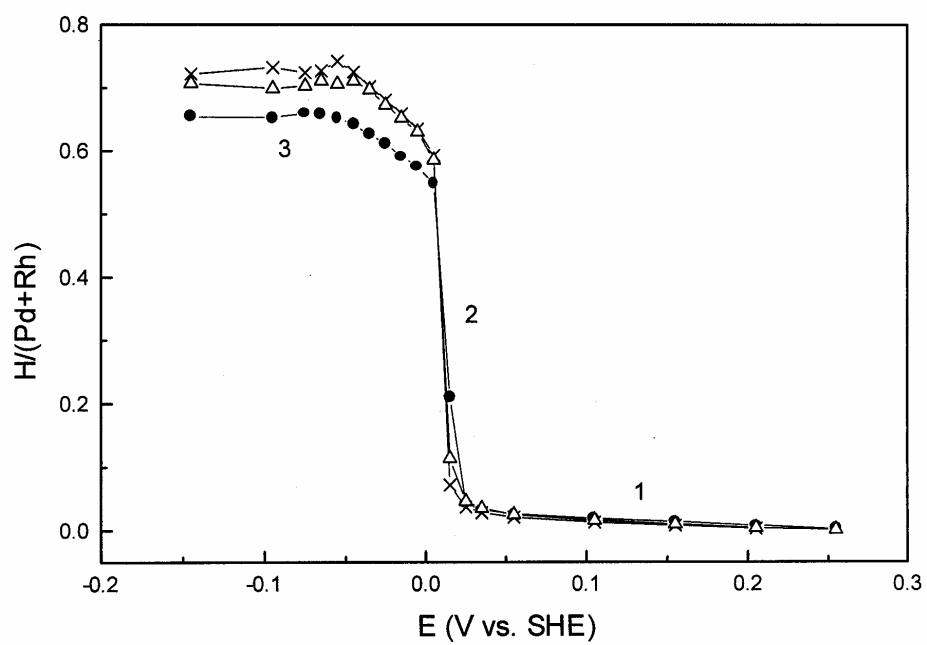


Fig. 3

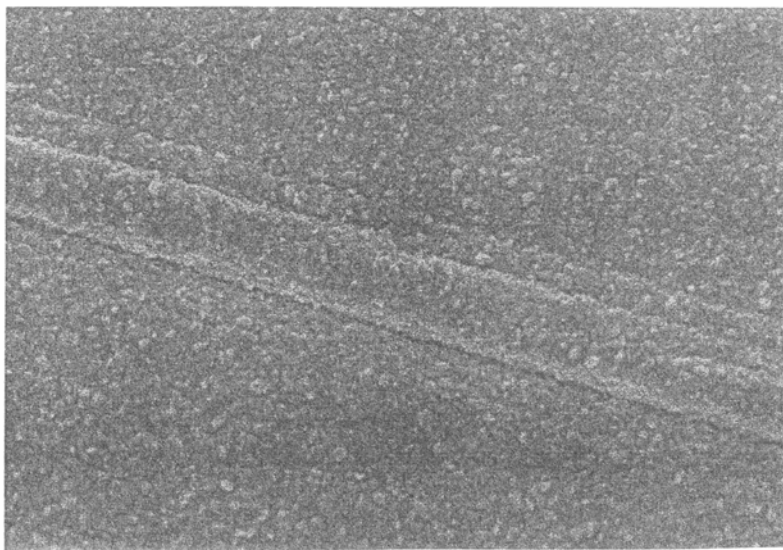


Fig. 4a

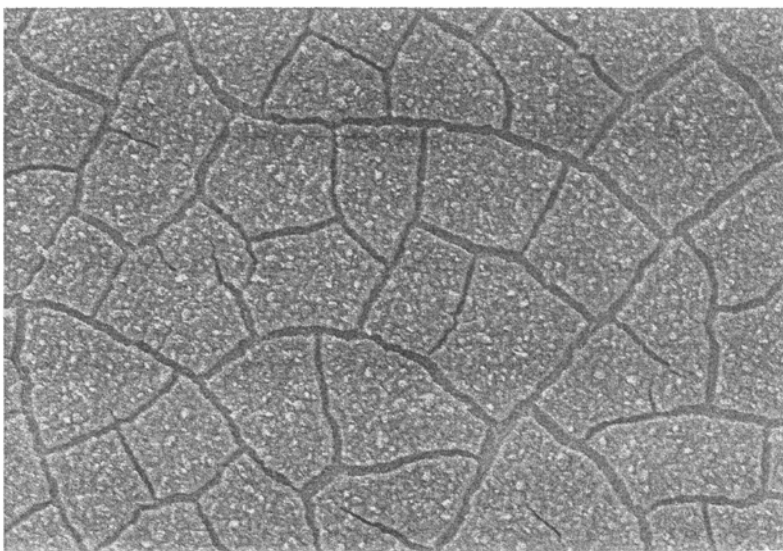


Fig. 4b

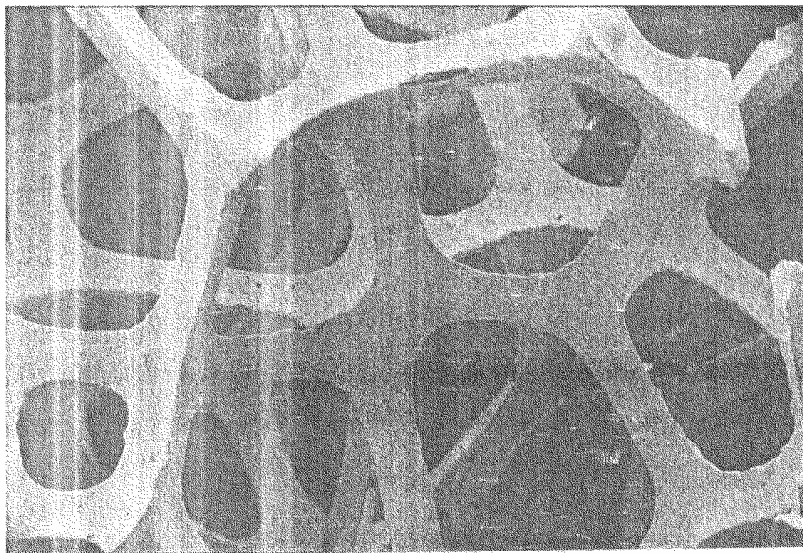


Fig. 4c

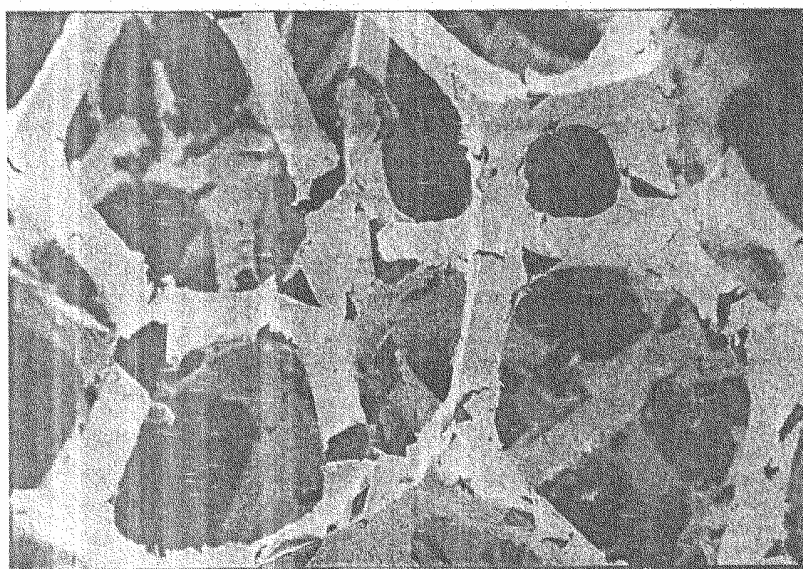


Fig. 4d

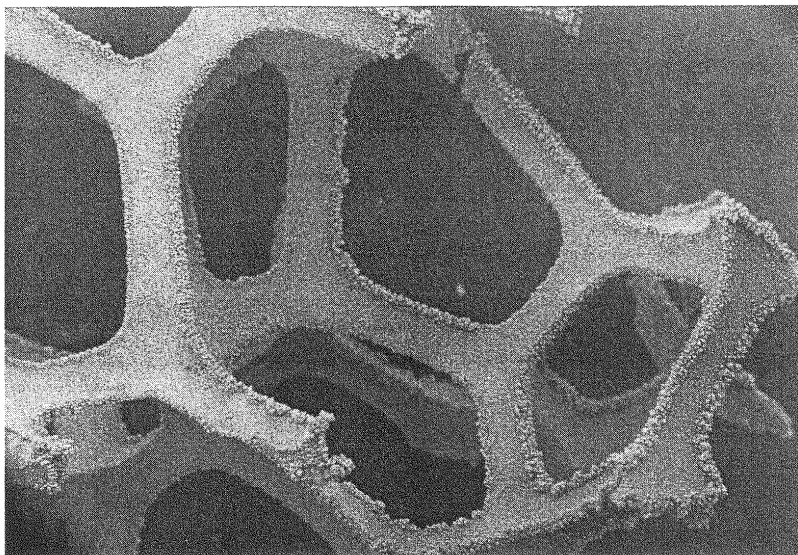


Fig. 4e

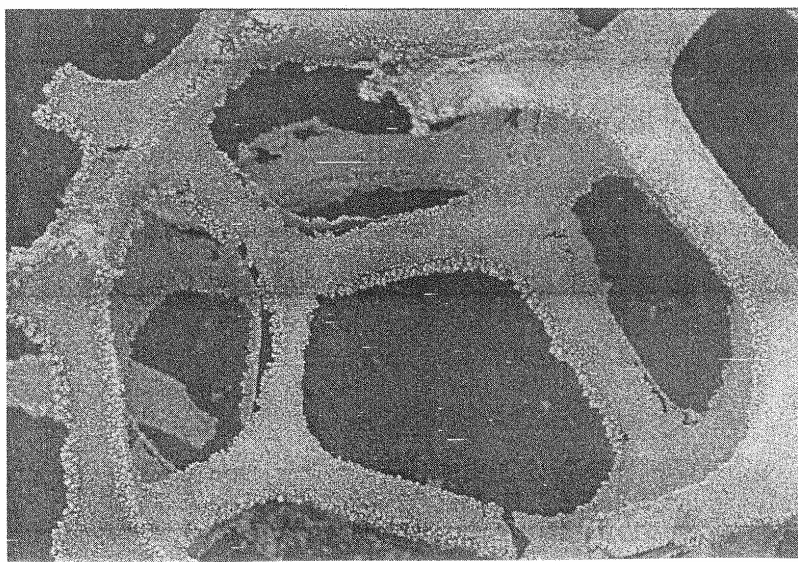


Fig. 4f