



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **100943** (13) **C2**
(51) МПК (2013.01)
H01G 7/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2011 12242	(72) Винахідник(и): Бахматюк Богдан Петрович (UA), Курепа Андрій Сергійович (UA)
(22) Дата подання заявки: 19.10.2011	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА", вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів-13, 79013 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 11.02.2013	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 77786 C2; 15.01.2007 UA 79840 C2; 25.07.2007 UA 45576 A; 15.04.2002 WO 2007001199 A1; 04.01.2007 EP 193990 A1; 02.07.2008
(41) Публікація відомостей про заявку: 10.04.2012, Бюл.№ 7	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 11.02.2013, Бюл.№ 3	

(54) НЕСИМЕТРИЧНИЙ МОЛЕКУЛЯРНИЙ НАКОПИЧУВАЧ ЕНЕРГІЇ

(57) Реферат:

Несиметричний молекулярний накопичувач енергії належить до конденсаторобудування, а саме до електрохімічних суперконденсаторів, що може бути використаний в різноманітних галузях машинобудування, електроніки і електротехніки як системи автономного живлення, тягові джерела струму малих транспортних засобів, системи конденсаторного запуску двигунів внутрішнього згорання, елементи блоків пам'яті, каскади підсилення потужності сонячних елементів і хімічних джерел струму, пристрої згладжування провалу напруги і пікових перенавантажень низько- і високопотужних електричних сіток. В накопичувачі енергії як позитивний поляризований електрод використане активоване вугілля з питомою поверхнею відповідно до методу БЕТ $1200 \text{ м}^2/\text{г}$, з можливістю заряджання-розряджання в області електродних потенціалів $0,1 \div 0,9 \text{ В}$ відносно стандартного водневого електрода порівняння, з доступною для заряду питомою поверхнею $950 \text{ м}^2/\text{г}$. Як матеріал неполяризованого електрода застосований металевий анод з порівняно малим значенням електрохімічного еквіваленту. Електролітом служить 3 % водний розчин КОН. Технічним результатом є збільшення питомої енергоемності при збільшенні струмового навантаження і зменшення собівартості та екологічна чистота.

UA 100943 C2

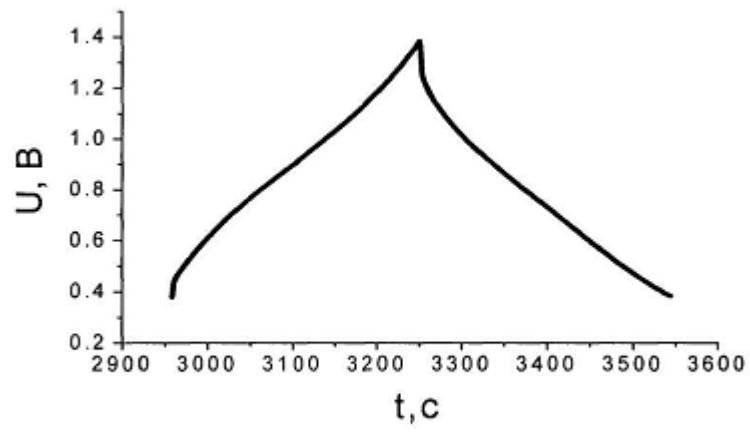


Fig. 1

Винахід належить до конденсаторобудування, а саме до електрохімічних суперконденсаторів, що може бути використаний в різноманітних галузях машинобудування, електроніки і електротехніки як системи автономного живлення, тягові джерела струму малих транспортних засобів, системи конденсаторного запуску двигунів внутрішнього згорання, елементи блоків пам'яті, каскади підсилення потужності сонячних елементів і хімічних джерел струму, пристрої згладжування провалу напруги і пікових перенавантажень низько- і високопотужних електричних сіток.

Відомі три основні типи електрохімічних конденсаторів у вигляді:

конденсаторів з подвійним електричним шаром або молекулярних накопичувачів енергії, які включають в себе два однакові ідеально поляризовані електроди з активованого вуглецю в органічних і водних розчинах електролітів [Conway B.E. Electrochemical supercapacitors-scientific fundamentals and technological applications, New York: The Kluwer Academic/Plenum, 1999.];

так званих псевдоконденсаторів, ємність яких забезпечується псевдоємністю фарадеевських процесів полімерів і оксидів металів. Наприклад псевдоємність процесів гідрогенізації-дегідрогенізації оксидів рутенію [Xiaorong Liu, Peter G. Pickup. Ru oxide supercapacitors with high loadings and power and densities// J. of Power Sources, 176 (2008) 410-416.];

гібридних електрохімічних конденсаторів, в яких використовується добре поляризований електрод на основі активованого вуглецевого матеріалу і майже неполяризований електрод в електролітних системах, що дозволяє вдвоє розширити область зміни потенціалу вуглецевого електрода в порівнянні з конденсаторами подвійного електричного шару [Вольфович Ю.М., Сердюк Т. М. Электрохимические конденсаторы// Электрохимия.-2002. - Т. 38. - № 9. - С. 1061].

Однак ці накопичувачі енергії мають недостатню питому енергоємність.

Найближчим за технічною суттю є молекулярний накопичувач енергії (МНЕ) [Патент № 77786, UA, МПК (2006) H01G 2/00, H01G 9/00. Молекулярний накопичувач енергії та спосіб виготовлення електродів для нього/ Венгрин Б.Я., Григорчак І.І., Понеділок Г.В., Рудавський Ю.К., Сіверс В.М., Швець Р.Я. Національний університет "Львівська політехніка". Заявлено 01.11.2004; Опубл. 15.01.2007, Бюл. №1], який містить два однакові поляризовані електроди на основі активованого вугілля і розміщений між ними сепаратор з водним розчином гідроксиду калію.

Так як цей МНЕ забезпечує найбільшу ємність 260Ф/г на активну масу вугільного електрода з питомою поверхнею 900÷1000м²/г в 30 % КОН в порівнянні 160-180 Ф/г, що відомо з літератури [F. Beguin, E. Frackowiak. Advanced Battery Applications of Carbons, New York: Taylor and Francis Group, LLC, 2010; P. Simon, A. Burke. Nanostrured Caebons: double-layer Capacitance and more//The Electrochemical Society Interface. Spring (2008),38-42], а також досягнення порівняно високої питомої енергії 32,5 Дж/г на активні маси двох вугільних електродів, але ці параметри були отримані з низьким струмовим навантаженням. МНЕ заряджався і розряджався в гальваностатичному режимі густиною струму ~ 100 мА/г, що визначає низькі потужні характеристики. А приготування вугільних електродів вимагає порівняно довготривалої ультразвукової обробки протягом 10-14 годин, що підвищує собівартість приладу. Постійно зростаючі потреби машинобудування і електроніки можна задовольнити тільки значно енергоємнішими і потужнішими приладами з низькою собівартістю і екологічною чистотою.

В основу винаходу поставлено задачу створити несиметричний молекулярний накопичувач енергії (НМНЕ) з поляризованим позитивним електродом на основі активованого вугілля та неполяризованим негативним електродом, який би забезпечував значно більшу питому електричну ємність, що дало б можливість підвищити питому енергоємність і потужність без значного підвищення питомої поверхні активованого вуглецевого матеріалу з одночасним використанням тільки екологічно чистих матеріалів і зниженням затрат на його виготовлення.

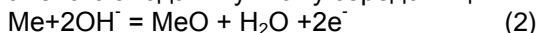
Поставлена задача вирішується в запропонованому несиметричному молекулярному накопичувачі енергії, який містить позитивний поляризований електрод і негативний неполяризований електрод й розміщений між ними сепаратор з водним розчином електроліту, згідно з винаходом, як поляризований електрод використане активоване вугілля з питомою поверхнею відповідно до БЕТ 1200 м²/г, з можливістю заряджання-розряджання в області електродних потенціалів 0,1÷0,9В відносно стандартного водневого електрода порівняння, з доступною для заряду питомою поверхнею 950 м²/г, а як матеріал неполяризованого електрода застосований металічний анод з порівняно малим значенням електрохімічного еквіваленту, а електролітом служить 30 % водний розчин КОН.

На позитивному вугільному електроді відбувається добре оборотний процес:

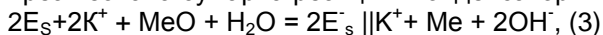


тут E_s - поверхня пористої структури АВ, K^+ - катіони електроліту, \parallel - ПЕШ в якому акумулюється заряд за механізмом фізичної адсорбції.

А на негативному електроді протікає також добре оборотний електродний процес металевго анода в лужному середовищі:



І реалізована сумарна реакція в конденсаторі:



На фіг. 1 показано цикл заряду-розряду запропонованого НМНЕ, записаного в гальваностатичних умовах з густиною струму $i=0,91$ А/г на активні маси двох електродів. А на фіг. 2 - дані гальваностатичного циклювання НМНЕ струмовими навантаженнями $i=0,91-4,5$ А/г, представлено на залежності Рагоні (W_n-P_n).

Запропонований несиметричний молекулярний накопичувач енергії, який містить позитивний поляризований електрод і негативний неполяризований електрод й розміщений між ними сепаратор з водним розчином електроліту належить до гібридних електрохімічних конденсаторів. А як матеріал неполяризованого електрода використаний металічний анод, що характеризується порівняно малим значенням електрохімічного еквіваленту, а електролітом служить 30 % водний розчин КОН.

Для забезпечення підвищення питомої ємності і питомої енергоємності як позитивний поляризований електрод використане активоване вугілля з питомою поверхнею відповідно до БЕТ $1200 \text{ м}^2/\text{г}$, з можливістю заряджання-розряджання в області електродних потенціалів $0,1 \div 0,9\text{В}$ відносно стандартного водневого електрода порівняння, з доступною для заряду питомою поверхнею $950 \text{ м}^2/\text{г}$, а як неполяризований електрод застосований металічний анод, а електролітом служить 30 % водний розчин КОН.

Вихідний матеріал, а саме отриманий високотемпературною карбонізацією і активацією абрикосових кісточок у водяній парі з питомою поверхнею $800 \text{ м}^2/\text{г}$, був підданий додатковій активації в розплаві гідроксиду натрію. Приготовлена однорідна суміш матеріалу з п'ятикратною масою гідроксиду натрію нагрівалась в атмосфері аргону від кімнатної температури до 500°C з швидкістю 20°C за хвилину і витримувалась при цій температурі протягом 30 хв. Таким чином проактивований матеріал відмивався в теплій воді від лугу і висушувався. Отриманий активований матеріал мав питому поверхню за БЕТ $120 \text{ м}^2/\text{г}$ з доступною питомою поверхнею для заряду іонами електроліту $950 \text{ м}^2/\text{г}$.

Розряд представлений на фіг. 1 відповідає питомій ємності $C_n = \Delta Q_p / \Delta U = (287 \text{ Кл/г}) / 0,84 \text{ В} = 342 \text{ Ф/г}$ з кулонівською ефективністю циклу $\eta = (\Delta Q_p / \Delta Q_3) \times 100 \% = (287 / 294) \times 100 \% = 98 \%$, тут ΔQ_p , ΔQ_3 - кількості розрядної і зарядної електрики циклу, відповідно. Питому енергоємність на розряді визначали за формулою $W_n = C \times (U_2^2 - U_1^2) / 2(m_1 + m_2) = 311 \text{ Ф/г} \times (1,23^2 - 0,4^2) / 2 = 211 \text{ Дж/г} = 59 \text{ мВтгод/г}$, тут C - питома ємність представлена на активні маси двох електродів ($m_1 + m_2$), U_2 і U_1 напруги початку і закінчення розряду. А питому потужність на розряді визначали за формулою $P_n = i \times U_{\text{сер}} = 0,91 \text{ А/г} \times 0,82 \text{ В} = 0,74 \text{ Вт/г}$, тут $U_{\text{сер}}$ - розрядна напруга, що відповідає $0,5 \Delta Q_p$. Кулонівська ефективність циклювання була в межах 95-98 %.

Таблиця

Порівняльні характеристики запропонованого несиметричного молекулярного накопичувача енергії та прототипу.

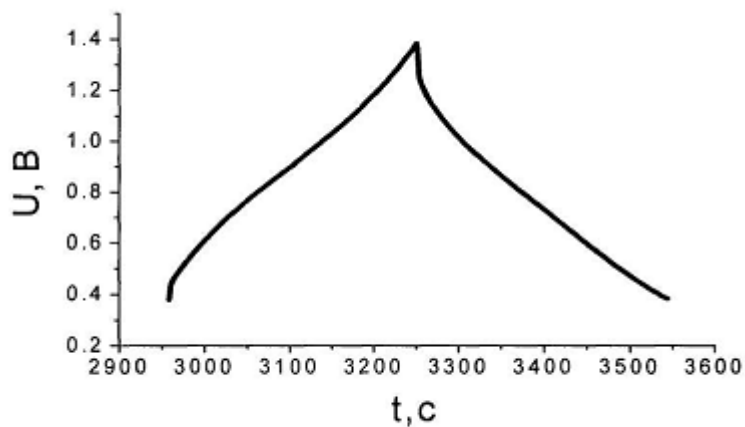
Параметри	Запропонований	Прототип
Питома енергоємність, Дж/г	211	32,5
Струмове навантаження, А/г	0,91	0,1

Як видно з таблиці 1, запропонований несиметричний молекулярний накопичувач енергії забезпечує більшу в 6,5 разу питому енергоємність, отриману в умовах більше як дев'ятикратного зростання струмового навантаження в порівнянні з прототипом.

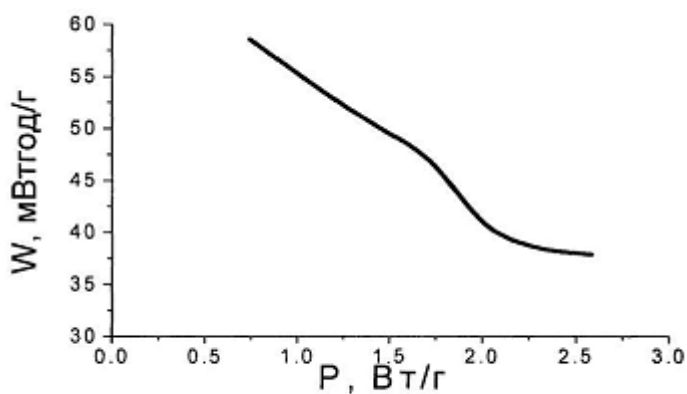
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Несиметричний молекулярний накопичувач енергії, який містить позитивний поляризований електрод і негативний неполяризований електрод та розміщений між ними сепаратор з водним розчином електроліту, який **відрізняється** тим, що як поляризований електрод використане активоване вугілля з питомою поверхнею відповідно до методу БЕТ $1200 \text{ м}^2/\text{г}$, з можливістю

заряджання-розряджання в області електродних потенціалів 0,1 - 0,9В відносно стандартного водневого електрода порівняння, з доступною для заряду питомою поверхнею 950 м²/г, а як матеріал неполяризованого електрода застосований металевий анод, а електролітом служить 30 % водний розчин КОН.



Фіг. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка Л. Купенко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601