

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 243429 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **427217**

(22) Data zgłoszenia: **2018.09.25**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.04.06 BUP 08/2020**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.08.28 WUP 35/2023**

(51) MKP:

**H01G 11/04** (2013.01)

**H01G 11/22** (2013.01)

**H01G 11/30** (2013.01)

**H01M 10/054** (2010.01)

**H01M 4/36** (2006.01)

**H01M 4/58** (2010.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**FRANÇOIS BÉGUIN, Poznań, PL**

**PAWEŁ JEŻOWSKI, Środa Wielkopolska, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Marcin Walkowiak, Dobra, PL**

(54) Tytuł:

**Elektrochemiczne urządzenie do magazynowania energii**

**PL 243429 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest elektrochemiczne urządzenie magazynujące energię elektryczną.

Obecnie istnieją dwa podstawowe typy urządzeń elektrochemicznych służących do magazynowania energii elektrycznej: akumulatory oraz kondensatory elektrochemiczne. Kondensatory elektrochemiczne magazynują energię w podwójnej warstwie elektrycznej, powstającej na granicy faz elektroda/elektrolit. Urządzenia te, pracujące w elektrolicie organicznym (np. tetrafluoroboran tetraetyloamoniowy rozpuszczony w acetonitrylu, TEABF<sub>4</sub> w ACN) mogą osiągać maksymalne napięcie robocze 2,70 – 2,85 V. Ze względu na elektrostatyczny mechanizm magazynowania energii, w urządzeniach tych można uzyskać wysokie wartości mocy właściwej rzędu 10 kW kg<sup>-1</sup>, jednak osiągalna energia właściwa nie przekracza 5 Wh kg<sup>-1</sup>. W przypadku akumulatorów litowo-jonowych mechanizm magazynowania energii jest odmienny: oprócz elektrostatycznego ładowania/wyładowania podwójnej warstwy elektrycznej, w akumulatorach zachodzą także procesy redoks i to one odpowiedzialne są za proces magazynowania energii. Potencjały redoks poszczególnych reakcji elektrodowych różnią się znacząco od siebie, dzięki czemu osiągalne napięcie pracy może sięgać nawet 4,0 V w elektrolicie organicznym (np. heksafluorofosforan litu w mieszaninie rozpuszczalników: węgiel etylenu i węgiel dimetylu; LiPF<sub>6</sub> w EC:DMC). Ten mechanizm magazynowania energii pozwala na osiągnięcie energii właściwej rzędu 250 Wh kg<sup>-1</sup>, jednak ze względu na ograniczoną kinetykę reakcji elektrochemicznych, moc właściwa tych urządzeń nie przekracza 0,5 kW kg<sup>-1</sup>.

W ostatnich latach opracowano rozwiązanie znane jako kondensatory litowo-jonowe. Istotą tego rozwiązania jest fakt, że w jednym urządzeniu połączono oba opisane powyżej mechanizmy magazynowania energii. Pierwotnie zaproponowano wykorzystanie materiałów, które pozwalają na magazynowanie energii w podwójnej warstwie elektrycznej na elektrodzie dodatniej, a na elektrodzie ujemnej – ulegających reakcjom elektrochemicznym, magazynującym energię w sposób faradajowski. Zastosowanie elektrolitu dedykowanego dla akumulatorów litowo-jonowych pozwala na pracę układu elektrochemicznego do napięcia sięgającego 4,0 V, wartości energii właściwej rzędu 10 Wh kg<sup>-1</sup> i mocy właściwej porównywalnej z tą osiąganą przez kondensatory podwójnej warstwy elektrycznej. Aby kondensator litowo-jonowy mógł pracować w opisany sposób, niezbędne jest przeprowadzenie wstępnej interkalacji grafitowej elektrody ujemnej jonami litu, w celu obniżenia jej potencjału pracy. Tematyka insercji jonów litu w kondensatorach litowo-jonowych, a szczególnie wykorzystania kompozytowej elektrody dodatniej, zawierającej materiał z którego ekstrahowane są jony litu w sposób nieodwracalny została dotychczas opisana w pracach [P. Jezowski et al. Journal of Materials Chemistry A 4, 2016 12609–12615, Y.-G. Lim et al., J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 12377–12385, KR20110133701 (A)]. Zaproponowane rozwiązanie pozwoliło na uproszczenie konstrukcji tych urządzeń oraz wyeliminowanie z ich budowy metalicznego litu. Potencjalne zastosowanie takich urządzeń do magazynowania energii elektrycznej (spośród wielu innych) to samochody elektryczne, systemy zasilania rezerwowego czy źródło zasilania urządzeń przenośnych.

Szybko rozwijający się rynek systemów służących do magazynowania energii elektrycznej skłania do poszukiwania nowych i ulepszania obecnych urządzeń. Lit jest pierwiastkiem, którego ilość w skorupie ziemskiej jest stosunkowo niska. Dodatkowo geopolityczne położenie złóż litu wpływa na jego dostępność. Co więcej, lit tworzy stopy z glinem (Al) przy niskich wartościach potencjału, z tego względu nie można go stosować jako materiał kolektora prądowego dla elektrody ujemnej, co miałoby uzasadnienie ekonomiczne. Dzięki zastąpieniu układów wykorzystujących reakcje elektrochemiczne litu układami wykorzystującymi sód, wspomniane niedogodności i ograniczenia są istotnie zredukowane: koszty produkcji zostają obniżone ze względu na dużą dostępność sodu w skorupie ziemskiej. Dodatkowo, sód nie tworzy stopów z glinem przy potencjałach bliskich 0 V wzgl. ref. Na/Na<sup>+</sup> (jak w przypadku litu), z tego względu możliwe jest zastosowanie go jako materiału kolektora prądowego dla elektrody dodatniej i ujemnej. Ponieważ glin jest znacznie lżejszy od miedzi (stosowanej jako kolektor elektrody ujemnej dla układów zawierających lit), jego zastosowanie w systemach zawierających sód pozwala zwiększyć energię i moc właściwą tych urządzeń. Tym samym, w aspekcie ekonomicznym, akumulatory sodowo-jonowe i kondensatory sodowo-jonowe mogą stać się obiecującą alternatywą dla urządzeń wykorzystujących związek litu w swojej budowie.

W konstrukcji urządzeń magazynujących energię elektryczną podstawowymi elementami są elektroda dodatnia i elektroda ujemna, oddzielone od siebie porowatą membraną, zwaną separatorem. Komponenty te zanurzone są w roztworze elektrolitu. Elektrody składają się z aktywnego materiału elek-

trodowego osadzonego na metalicznej folii pełniącej rolę kolektora prądowego. W przypadku akumulatorów sodowo-jonowych na obu elektrodach zachodzą odwracalne reakcje elektrochemiczne. Jako materiał elektrody dodatniej najczęściej stosuje się sodowane tlenki metali przejściowych, natomiast jako materiał elektrody ujemnej stosowane są węgle twarde (ang. *hard carbon*) i inne materiały wykazujące zdolność do insercji atomów sodu jak np. tlenek tytanu, cyna czy antymon. Obecnie najczęściej stosowanymi elektrolitami są sole (np. nadchloran czy heksafluorofosforan sodu) rozpuszczone w rozpuszczalniku organicznym bądź ich mieszaninie: węglan etylenu (EC), węglan propylenu (PC), węglan dimetylu (DMC) i inne. Jony sodu są ekstrahowane z materiału elektrody dodatniej w trakcie ładowania, dzięki czemu w tym samym czasie następuje insercja jonów sodu w elektrodzie ujemnej. W trakcie wyładowania następuje ekstrakcja jonów sodu z elektrody ujemnej i re-insercja do materiału elektrody dodatniej.

Elektroda ujemna i elektrolity stosowane w kondensatorach sodowo-jonowych są najczęściej takie same jak w przypadku akumulatorów sodowo-jonowych, odróżnia je natomiast materiał aktywny elektrody dodatniej. W tym przypadku najczęściej stosuje się węgiel aktywowany o rozwiniętej powierzchni właściwej. Mechanizmy magazynowania energii w przypadku kondensatorów sodowo-jonowych są analogiczne do kondensatorów litowo-jonowych: na elektrodzie dodatniej formuje się podwójna warstwa elektryczna, natomiast w materiale aktywnym elektrody ujemnej dochodzi do wytworzenia warstwy ochronnej S.E.I. (ang. *Solid Electrolyte Interphase*) a następnie do reakcji redoks związanych z ekstrakcją i insercją jonów sodu.

Obecnie podstawowym problemem akumulatorów i kondensatorów sodowo-jonowych jest pojemność nieodwracalna związana z wytworzeniem S.E.I., wynosząca zazwyczaj więcej niż  $150 \text{ mAh g}^{-1}$  w przypadku tzw. węgli twardych. Część materiału elektrody dodatniej akumulatora sodowo-jonowego (jonów sodu) zostaje zużyta na wytworzenie S.E.I. a to z kolei obniża pojemność odwracalną układu.

W przypadku kondensatorów sodowo-jonowych, konieczne jest stosowanie metalicznego sodu jako źródła jonów sodu do wytworzenia warstwy S.E.I. a także wstępnej insercji materiału aktywnego elektrody ujemnej. Wymusza to produkcję kondensatorów sodowo-jonowych w dwóch etapach. Pierwszym etapem jest zbudowanie ogniwa z elektrodą ujemną z metalicznego sodu i elektrody dodatniej zawierającej materiał aktywny w którym dochodzi do wytworzenia S.E.I. i insercji jonów sodu w czasie elektrochemicznej redukcji. Układ taki należy zdemontować i pobrać elektrodę do dalszego formowania. Dopiero w drugim etapie następuje złożenie kondensatora sodowo-jonowego składającego się z elektrody ujemnej w której doszło do insercji jonów sodu (tzn. tej, którą wstępnie formowano w pierwszym etapie) i elektrody dodatniej wykonanej z węgla aktywowanego [X. Liu et al., *J Mater Sci* 2018, 53, 6763; JP2013038170 (A)].

W przypadku akumulatorów sodowo-jonowych, żeby ograniczyć zużycie aktywnego materiału elektrody dodatniej na wytworzenie warstwy S.E.I., prowadzone są intensywne badania dotyczące zarówno stosowanych materiałów elektrodowych jak i elektrolitów. Optymalizacja parametrów elektrochemicznej pracy akumulatorów sodowo-jonowych może więc polegać na doborze elektrolitu, poprzez odpowiednie dobranie mieszaniny rozpuszczalników i soli pozwalających na obniżenie wartości nieodwracalnej pojemności związanej z powstaniem S.E.I. [A. Ponrouch et al., *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 8572–8583; A. Ponrouch et al., *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 22–42; KR20170129546 (A); CN107171021 (A); CN107275672 (A)].

W przypadku elektrody ujemnej, badania poświęcone są głównie ograniczeniu nieodwracalnej pojemności związanej z wytworzeniem S.E.I., przy zachowaniu jak największej wartości pojemności odwracalnej i stabilności cyklicznej. Odpowiednio wytworzona warstwa S.E.I. powinna pozwalać na przynajmniej kilkaset cykli ładowania/wyładowania [K. Wung et al., *ACS Omega*, 2017, 2, 1687–1695; A. Eguia-Barrio et al., *MRS Advances*, 2017, 2, 1165–1176; CN107293736 (A); US2017271670 (A1)].

Istotą niniejszego wynalazku jest elektrochemiczne urządzenie do magazynowania energii takie jak ogniwo sodowo-jonowe, urządzenia lub kondensator sodowo-jonowy zawierające elektrody wykonane z sadzy, lepszca lub węgla aktywowanego charakteryzujące się tym, że jedna z elektrod zawiera dodatek amidku sodu ( $\text{NaNH}_2$ ) w ilości od 5 do 65% całej masy materiału elektrodowego tejsze elektrody (suma wszystkich użytych komponentów materiału elektrodowego wynosi 100%), korzystnie 25%, zmieszany z pozostałymi materiałami niezbędnymi do pracy elektrochemicznej (materiał aktywny, materiał wiążący, materiał poprawiający przewodnictwo elektrody).

Amidek sodu jest źródłem jonów sodu potrzebnych do wytworzenia warstwy pasywnej S.E.I. a w szczególnym przypadku może być źródłem jonów sodu niezbędnych do insercji materiału elektrodowego, wtedy gdy jest to niezbędne do pracy urządzenia elektrochemicznego.

Skład elektrod powinien pozwalać na magazynowanie energii elektrycznej w sposób odwracalny. Elektrody są od siebie oddzielone separatorem i są zanurzone w roztworze elektrolitu będącego solą sodu rozpuszczoną w bezwodnym rozpuszczalniku.

Zastosowanie rozwiązania według wynalazku pozwoliło na uzyskanie następujących korzyści:

- wytworzenie warstwy pasywnej (S.E.I.) oraz w szczególnym przypadku insercja materiału elektrodowego jonami sodu pochodzącymi z amidku sodu. Ekstrakcja sodu jest procesem nieodwracalnym i zachodzi w elektrochemicznym urządzeniu do magazynowania energii, co pozwoliło na jednoetapowy proces produkcji tego typu urządzeń i znaczne obniżenie jego kosztów;
- użycie amidku sodu o niskim potencjale ekstrakcji 3,7 V wzgl. Ref. Na/Na<sup>+</sup> [fig. 2 rysunku] pozwalającym uniknąć niepożądanych reakcji rozkładu elektrolitu;
- użycie amidku sodu o dużej pojemności rzędu 666 mAh g<sup>-1</sup> związanej z nieodwracalnym procesem ekstrakcji atomów sodu, pozwoliło na wytworzenie S.E.I przy zawartości tylko 15% amidku sodu w składzie elektrody;
- użycie amidku sodu o dużej pojemności rzędu 666 mAh g<sup>-1</sup> związanej z nieodwracalnym procesem ekstrakcji atomów sodu pozwoliło wytworzenie S.E.I. i insercję jonów sodu przy jego zawartości w składzie elektrody wynoszącej mniej niż 25% [fig. 4 rysunku];
- produkty uboczne wytworzone w trakcie ekstrakcji jonów sodu z amidku sodu znajdują się w fazie gazowej co pozwala na ich usunięcie;
- niski potencjał ekstrakcji jonów sodu z amidku sodu pozwala na wytworzenie warstwy S.E.I. przed rozpoczęciem procesów związanych z magazynowaniem energii;
- ograniczenie zużycia jonów sodu pochodzących z materiału elektrody dodatniej akumulatora jonowo-sodowego na wytworzenie warstwy pasywnej (S.E.I.) poprzez dodanie do składu elektrody amidku sodu z którego ekstrahowane są jony sodu w sposób nieodwracalny przy niskim potencjale.

Funkcjonowanie wynalazku w przykładach realizacji obrazują wykresy przedstawione w fig. 1–5 rysunku zgodnie z poniższym.

#### Przykład I

Ogniwo zostało złożone w komorze rękawicowej w atmosferze ochronnej, o zawartości tlenu i wody poniżej 1 ppm, w celu określenia wartości pojemności związanej z nieodwracalnym procesem ekstrakcji jonów sodu z amidku sodu. Materiał elektrody dodatniej został wykonany zgodnie z kompozycją: 65% NaNH<sub>2</sub>, 35% sadza i 5% PTFE. 20 ml *n*-oktanu zostało dodane do 1 g mieszaniny materiału elektrodowego, całość była mieszana w temperaturze 30°C aż do odparowania nadmiaru rozpuszczalnika i uformowania pasty. Następnie z pasty uformowano arkusz materiału elektrodowego o grubości 200 μm. Z arkusza wycięto elektrody w postaci krążków o średnicy 16 mm. Elektrody zostały wysuszone pod próżnią w temperaturze 120°C przez 12 h. Elektroda dodatnia została umieszczona w naczyniu elektrochemicznym z elektrodą przeciwną wykonaną z metalicznego sodu o tej samej średnicy. Obie elektrody zostały oddzielone od siebie porowatą membraną o grubości 1,55 mm wykonaną z włókna szklanego. Następnie do układu wprowadzono 500 μl elektrolitu będącego jednomolowym roztworem nadchloranu sodu rozpuszczonym w węglanie etylenu i węglanie propylenu (1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub> w EC:PC w stosunku objętościowym równym 1). Układ poddano polaryzacji z zastosowaniem galwanostatycznego ładowania/wyładowania z użyciem prądu C/20 (gdzie C oznacza pojemność teoretyczną materiału NaNH<sub>2</sub> tj. 686 mAh g<sup>-1</sup>) w przedziale potencjałów od 2,0 V do 4,0 V wzgl. Na/Na<sup>+</sup>. Wynik badania potwierdził, że możliwe jest osiągnięcie wartości pojemności tylko 125 mAh g<sup>-1</sup>. Wartość ta jest niższa od teoretycznej wartości pojemności 686 mAh g<sup>-1</sup> związanej z ekstrakcją jonów sodu z NaNH<sub>2</sub>, co z kolei wiąże się tylko z częściową ekstrakcją atomów sodu przy potencjale 3,7 V wzgl. ref. Na/Na<sup>+</sup> ze względu na niskie przewodnictwo elektronowe amidku sodu dla podanej kompozycji materiału elektrodowego. [fig. 1 rysunku]

#### Przykład II

Jako że kompozycja elektrody zastosowana w przykładzie 1 nie pozwoliła na ekstrakcję całego sodu z NaNH<sub>2</sub>, ustalono nowy jej skład.

Skład elektrody dodatniej w zakresie znanych składników jest obliczany na podstawie wartości teoretycznych pojemności użytych materiałów, co zostało opisane w pracy [P. Jeżowski et al. Journal of Materials Chemistry A 4, 2016 12609–12615]. W celu obliczenia zawartości amidku sodu w składzie elektrody dodatniej trzeba wziąć pod uwagę całkowitą pojemność danego związku, który będzie źródłem jonów sodu (w tym przypadku amidek sodu, Q<sub>P</sub> = 686 mAh g<sup>-1</sup>) oraz elektrody ujemnej (w tym przypadku

użyty został tzw. węgiel twardy, o znanej pojemności  $Q_N = 350 \text{ mAh g}^{-1}$ ), uwzględniając ładunek przeznaczony na wytworzenie S.E.I.). Użyte ilości materiałów ( $m_P$ ,  $m_N$ ) muszą pozwolić na wytworzenie S.E.I. i insercję jonów sodu w materiale aktywnym elektrody ujemnej. Znajac  $m_N$ ,  $Q_N$  i  $Q_P$  można obliczyć wartość  $m_P$  na podstawie podanego równania:

$$Q_P \cdot m_P = Q_N \cdot m_N$$

Dodatkowo, w przypadku kondensatora sodowo-jonowego, w celu osiągnięcia kompromisu pomiędzy uzyskaną energią a mocą stosuje się stosunek masowy węgla aktywowanego (elektroda dodatnia) do węgla twardego (elektroda ujemna) równy 1 [Khomenko et al., Journal of Power Sources 177 (2008) 643–651]. Biorąc pod uwagę przedstawione założenia, można obliczyć skład elektrody dodatniej pozwalający na wytworzenie S.E.I. i insercję elektrody ujemnej jonami sodu pochodzącymi od amidku sodu: 25%  $\text{NaNH}_2$ , 55% węgiel aktywowany, 15% sadza i 5% lepiszcza.

Ogniwo zostało złożone w komorze rękawicowej w atmosferze ochronnej, o zawartości tlenu i wody poniżej 1 ppm, w celu określenia wartości pojemności związanej z nieodwracalnym procesem ekstrakcji jonów sodu z amidku sodu. Materiał elektrody dodatniej został wykonany zgodnie z podaną kompozycją: 55% węgiel aktywowany (powierzchnia właściwa  $S_{\text{BET}} = 1600 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 25%  $\text{NaNH}_2$ , 15% sadza i 5% PTFE. 20 ml *n*-oktanu zostało dodane do 1 g mieszaniny materiału elektrodowego, całość była mieszana w temperaturze  $30^\circ\text{C}$  aż do odparowania nadmiaru rozpuszczalnika i uformowania pasty. Następnie z pasty uformowano arkusz materiału elektrodowego o grubości  $200 \mu\text{m}$ . Z arkusza wycięto elektrody w postaci krążków o średnicy 16 mm. Elektrody zostały wysuszone pod próżnią w temperaturze  $120^\circ\text{C}$  przez 12 h. Kompozytowa elektroda dodatnia została umieszczona w naczyniu elektrochemicznym z elektrodą przeciwną wykonaną z metalicznego sodu o tej samej średnicy. Obie elektrody zostały oddzielone od siebie porowatą membraną o grubości 1,55 mm wykonaną z włókna szklanego a następnie do układu wprowadzono  $500 \mu\text{l}$  elektrolitu będącym jednomolowym roztworem nadchloranu sodu rozpuszczonym w węglanie etylenu i węglanie propylenu ( $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$  w EC:PC w stosunku objętościowym równym 1). Układ poddano polaryzacji z zastosowaniem woltamperometrii cyklicznej z prędkością skanowania  $0,06 \text{ mV s}^{-1}$  w przedziale potencjałów od 2,0 V do 4,0 V wzgl.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ . Zauważono wzrost prądu anodowego przy potencjale 3,7 V wzgl. ref.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ . Brak prądu katodowego w trakcie skanu od 4,0 V do 2,0 V potwierdził nieodwracalny charakter reakcji. W trakcie kolejnych cykli nie zauważano wzrostów rejestrowanego prądu mogących pochodzić od aktywności elektrochemicznej amidku sodu. [fig. 2 rysunku]

#### Przykład III

Ogniwo elektrochemiczne zostało złożone w komorze rękawicowej w atmosferze ochronnej, o zawartości tlenu i wody w ilości poniżej 1 ppm. Kompozytowa elektroda dodatnia, przygotowana według opisu podanego w przykładzie II została umieszczona w naczyniu elektrochemicznym z elektrodą przeciwną wykonaną z metalicznego sodu o tej samej średnicy. Obie elektrody zostały oddzielone od siebie separatorem o grubości 1,55 mm wykonanym z włókna szklanego. Następnie do układu wprowadzono  $500 \mu\text{l}$  elektrolitu będącym jednomolowym roztworem nadchloranu sodu rozpuszczonym w węglanie etylenu i węglanie propylenu ( $1 \text{ mol U}^{-1} \text{ NaClO}_4$  w EC:PC w stosunku objętościowym równym 1). Układ poddano polaryzacji z zastosowaniem galwanostatycznego ładowania/wyładowania z użyciem prądu C/20 (gdzie C oznacza pojemność teoretyczną materiału  $\text{NaNH}_2$  tj.  $686 \text{ mAh g}^{-1}$ ) w przedziale potencjałów od 2,0 V do 4,0 V wzgl.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ . Wynik badania potwierdził, że pojemność związana z nieodwracalnym procesem ekstrakcji jonów sodu z  $\text{NaNH}_2$  wynosi  $666 \text{ mAh g}^{-1}$ . Wartość ta jest bliska teoretycznej wartości pojemności  $686 \text{ mAh g}^{-1}$  co potwierdza całkowitą nieodwracalną ekstrakcją atomów sodu z amidku sodu przy potencjale 3,7 V wzgl. ref.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ . [fig. 3 rysunku]

#### Przykład IV

Kondensator sodowo-jonowy został złożony w komorze rękawicowej w atmosferze ochronnej o zawartości tlenu i wody poniżej 1 ppm. Elektroda kompozytowa przygotowana według opisu podanego w przykładzie II została użyta w konstrukcji kondensatora sodowo-jonowego. Jako materiał aktywny elektrody ujemnej zastosowano materiał węglowy, tzw. *hard carbon*. Elektroda ujemna została przygotowana zgodnie z podanym składem: 91% materiału aktywnego (węgiel twardy), 8% lepiszcza (PVdF) oraz 1% sadzy. Materiały zostały wymieszane przy użyciu homogenizatora z prędkością obrotów 15000 obr./min w rozpuszczalniku N-metylopirolidon. Gęstwa elektrodowa została rozprowadzona równomiernie przy użyciu automatycznego aplikatora filmów z nastawką o szczeliny  $100 \mu\text{m}$  na powierzchni alu-

miniowej folii, będącej kolektorem prądowym. Rozpuszczalnik został wstępnie odparowany pod dygestorium na płycie grzewczej o temperaturze 80°C, a następnie całkowicie usunięty poprzez suszenie pod próżnią przez 12 h w temperaturze 120°C. W celu polepszenia adhezji pomiędzy kolektorem prądowym a materiałem elektrodowym, materiał został poddany procesowi zagęszczania (walcowania), aż do otrzymania równomiernej warstwy materiału elektrodowego o grubości 80 μm. Masy elektrod zostały dobrane w taki sposób, aby stosunek porowatego materiału węglowego elektrody dodatniej i materiału aktywnego (węgiel twardy) elektrody ujemnej był równy 1. Obie elektrody zostały oddzielone od siebie porowatą membraną wykonaną z włókna szklanego o grubości 1,55 mm. Następnie wprowadzono 500 μl elektrolitu będącym jednomolowym roztworem nadchloranu sodu rozpuszczonym w węglanie etylenu i węglanie propylenu (1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub> w EC:PC w stosunku objętościowym równym 1). Dodatkowo w budowie zastosowano elektrodę odniesienia, w postaci metalicznego sodu, umieszczoną w równej odległości od elektrody dodatniej i ujemnej, służącej do monitorowania potencjałów każdej z elektrod. Układ poddano polaryzacji z zastosowaniem galwanostatycznego ładowania aż do osiągnięcia potencjału 4,0 V wzgl. Na/Na<sup>+</sup> dla elektrody dodatniej lub 5 mV wzgl. Na/Na<sup>+</sup> dla elektrody ujemnej. Prąd użyty w trakcie formowania warstwy pasywnej (S.E.I.) wynosił 100 mA g<sup>-1</sup> natomiast w trakcie insercji prąd wynosił 5 mA g<sup>-1</sup> (wartości są wyrażone w odniesieniu do masy materiałów elektrodowych). Uzyskany wynik potwierdził, że możliwe jest wytworzenie warstwy pasywnej S.E.I., a także insercji jonów sodu do materiału elektrody ujemnej dzięki zastosowaniu materiału katodowego NaNH<sub>2</sub>, o nieodwracalnym charakterze ekstrakcji jonów sodu. [fig. 4 rysunku]

#### Przykład V

Układ elektrochemiczny, przygotowany zgodnie z opisem w przykładzie IV po wytworzeniu S.E.I. i insercji jonów sodu do twardego węgla zgodnie z opisem w przykładzie V, został poddany wielokrotnemu galwanostatycznemu ładowaniu i wyładowaniu w zakresie napięcia 2,2 – 3,8 V przy gęstości prądu 30 mA g<sup>-1</sup> (wartość prądu wyrażona jest na całkowitą masę materiału elektrodowego obu elektrod). Udowodniono, że kondensator sodowo-jonowy może pracować nieprzerwanie przez co najmniej 2500 cykli z pojemnością rzędu 38 F g<sup>-1</sup> (przeliczone wartości przedstawione są w odniesieniu do całkowitej masy obu elektrod). [fig. 5 rysunku]

### Zastrzeżenie patentowe

1. Elektrochemiczne urządzenie do magazynowania energii jak ogniwo sodowo-jonowe, urządzenia lub kondensator sodowo-jonowy zawierające elektrody wykonane z sadzy, lepiszcza lub węgla aktywowanego, **znamiennie tym**, że jedna z elektrod zawiera dodatek amidku sodu (NaNH<sub>2</sub>) w ilościach od 5 do 65% w odniesieniu do całej masy materiału elektrodowego tejże elektrody, korzystnie 25%.

## Rysunki

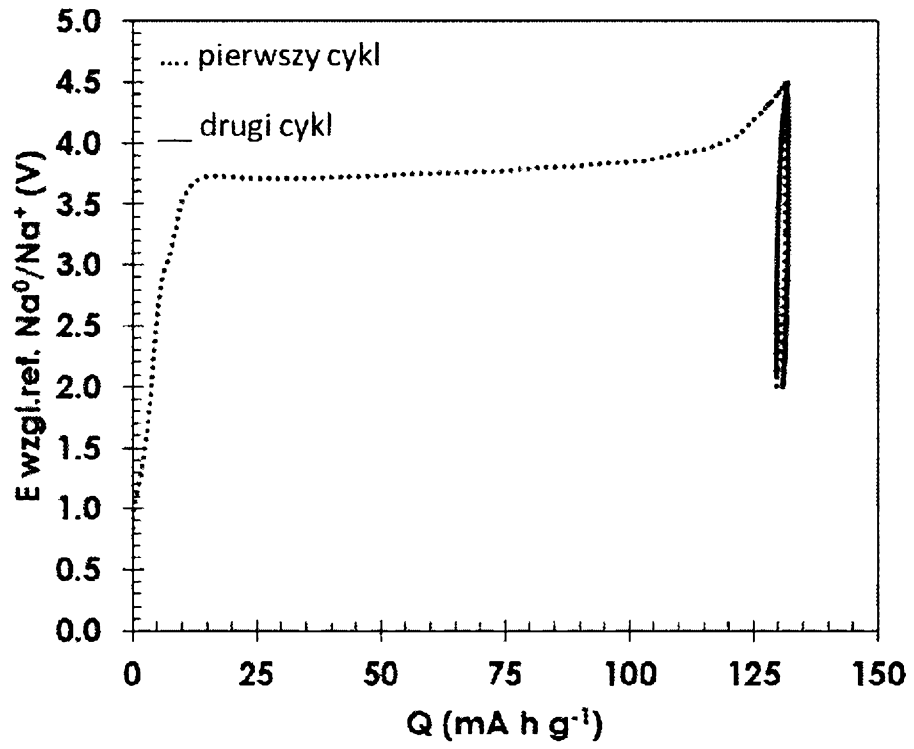


fig.1

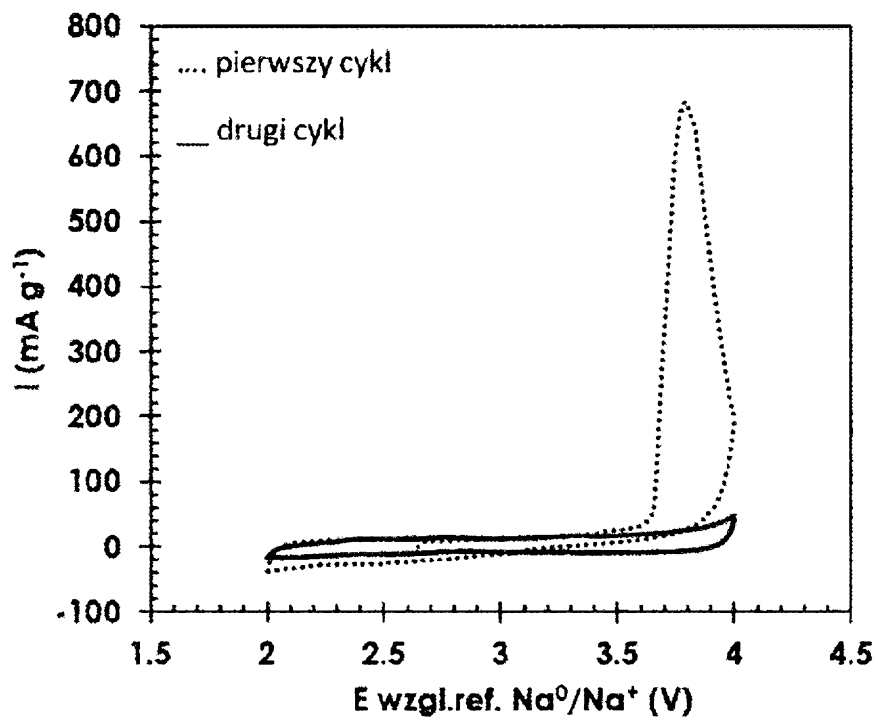


fig. 2

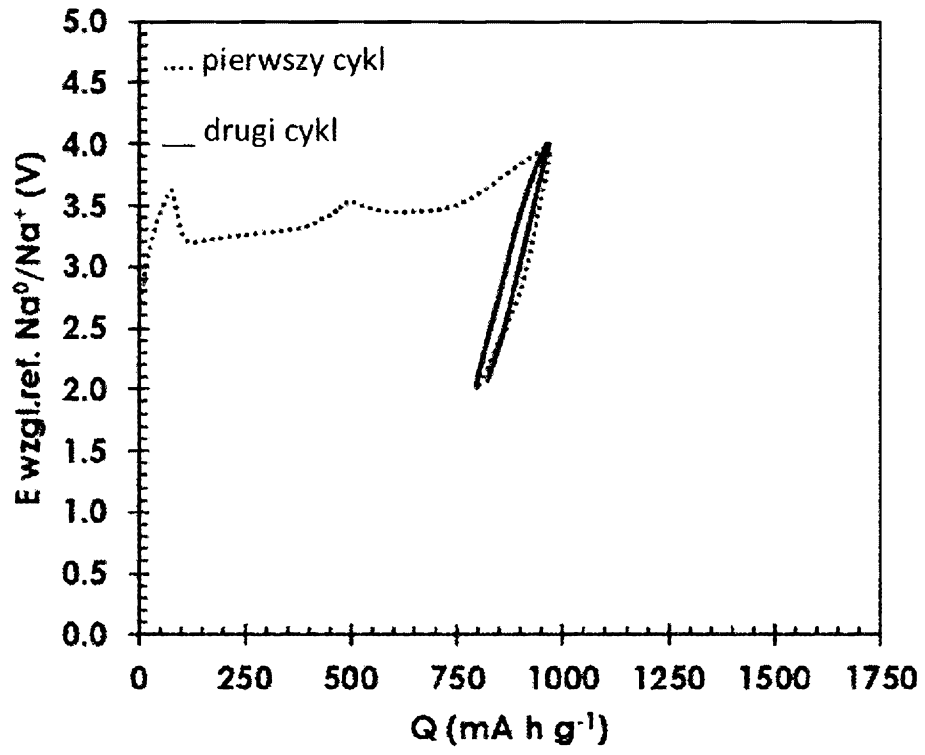


fig. 3

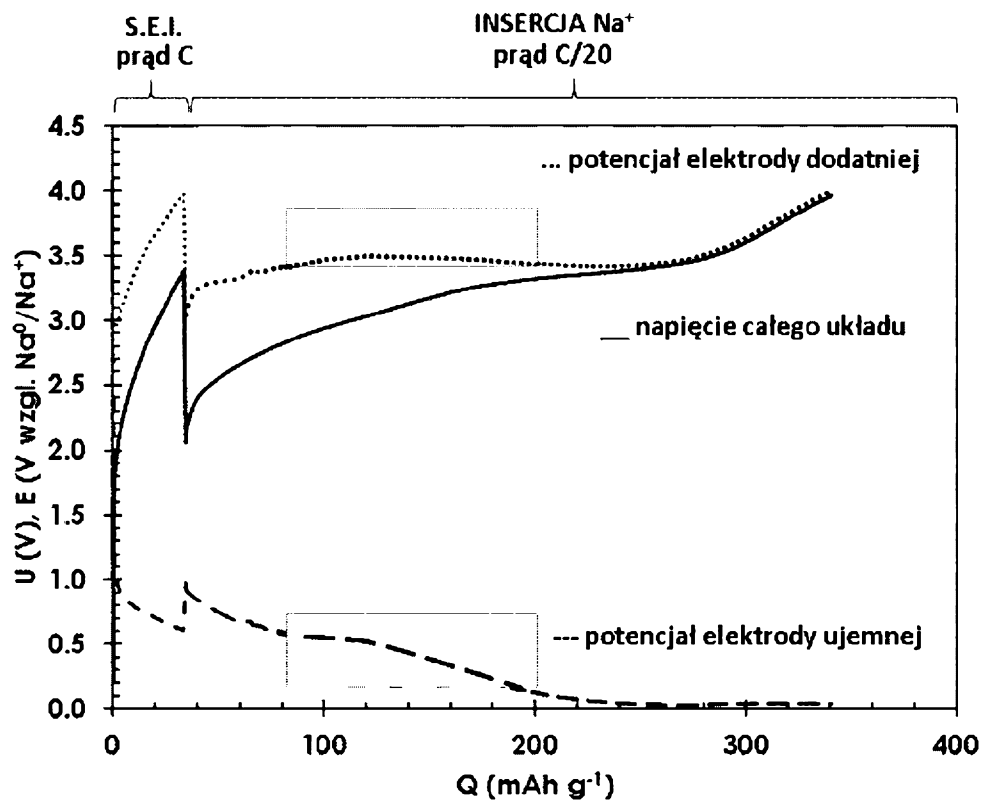


fig. 4

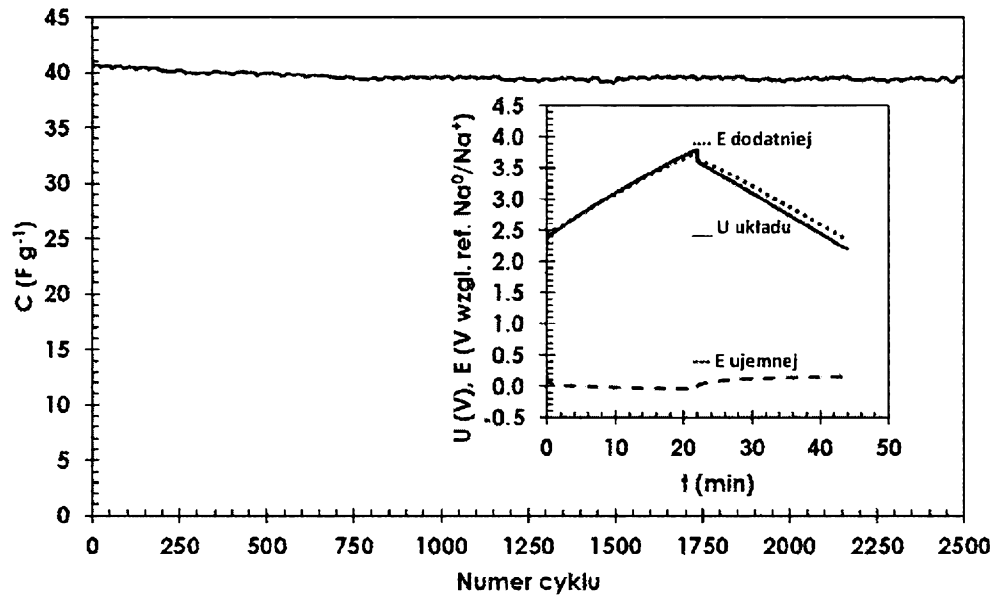


fig. 5