

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **234491**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419541**

(51) Int.Cl.
H01G 11/04 (2013.01)

(22) Data zgłoszenia: **22.11.2016**

(54) **Hybrydowy kondensator elektrochemiczny sodowo-jonowy**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
19.06.2017 BUP 13/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.03.2020 WUP 03/20

(73) Uprawniony z patentu:
**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
METALI NIEŻELAZNYCH, Gliwice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
**KRZYSZTOF WASIŃSKI, Swarzędz, PL
PAULINA PÓŁROLNICZAK, Jarocin, PL
MARIUSZ WALKOWIAK, Kościan, PL**

PL 234491 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest hybrydowy kondensator elektrochemiczny sodowo-jonowy, stosowany jako urządzenie do magazynowania i dostarczania energii.

Kondensator elektrochemiczny jest urządzeniem magazynującym energię elektryczną gdzie wykorzystywane jest zjawisko tworzenia podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz elektroda-elektrolit. Urządzenia te cechuje bardzo duża pojemność elektryczna przypadająca na niewielką całkowitą masę urządzenia. Efekt ten zawdzięczają one niezwykle małej odległości na jaką rozdzielone są ładunki w obrębie podwójnej warstwy elektrycznej oraz bardzo dużej powierzchni aktywnej materiałów z jakich wykonywane są elektrody. Kondensatory elektrochemiczne mogą pracować w środowisku elektrolitów wodnych oraz organicznych. Najczęściej materiałem aktywnym elektrod są aktywne węgle o dużej powierzchni właściwej.

Układ kondensatora elektrochemicznego, w którym zastosowano ten sam materiał aktywny obu elektrod nazywany jest symetrycznym. Ze względów użytkowych jest on rzadko stosowany gdyż nie zapewnia optymalnej wartości pojemności, jaką można uzyskać stosując dany materiał. Ze względów praktycznych w urządzeniach wykorzystuje się zmianę stosunku mas aktywnych elektrod lub/i ich grubości. Wprowadzenie takich zmian powoduje tzw. desymetryzację układu i w konsekwencji stosując tą samą masę materiału aktywnego uzyskuje się kondensator asymetryczny o wyższej pojemności niż układ symetryczny. Rozwiązanie takie opisano w *International Journal of Electrochemical Science* **8** (2013) 10293–10307.

Bardzo często w celu zwiększenia pojemności kondensatora elektrochemicznego wykorzystuje się zjawisko tzw. pseudopojemności gdzie dodatkowo oprócz tworzenia podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz elektroda-elektrolit zachodzą reakcje utleniania i redukcji (redox, procesy faradajowskie). Ładunek gromadzony jest elektrostatycznie, a ponadto w postaci energii wiązań chemicznych powstających podczas przemian elektrochemicznych, a także zmiany stopnia utlenienia. W procesach tych biorą udział powierzchniowe grupy funkcyjne materiałów węglowych elektrod. Omawiane procesy mogą zachodzić na jednej lub na obu elektrodach. Metody i sposoby zwiększenia pojemności kondensatorów elektrochemicznych szczegółowo zostały opisane w literaturze *Journal of Energy Chemistry* **22** (2013) 226–240 oraz *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **58** (2016) 1189–1206. Zjawisko pseudopojemności można uzyskać stosując jako aktywny składnik elektrody wyselekcjonowany materiał zdolny do odwracalnych reakcji redox. Szeroko rozpowszechnione zostały układy zawierające tlenki metali tj. ruten, nikiel, kobalt, żelazo, cyna, wanad czy iryd jednak najczęściej opisywane są rozwiązania bazujące na tlenkach manganu, głównie tlenku manganu (VI) MnO_2 . Dodatkowo wykorzystywane są polimery przewodzące takie jak polianilina lub polipirol.

Szczególnym przykładem kondensatora elektrochemicznego asymetrycznego jest kondensator elektrochemiczny hybrydowy. Urządzenie takie zawiera jedną elektrodę gromadzącą ładunek w procesach elektrostatycznych (elektrosorpcji) w podwójnej warstwie elektrycznej, natomiast druga elektroda, nazywana faradajowską w procesach utleniania i redukcji (redox). W takich układach najczęściej wykorzystywane są elektrody stosowane w ogniwach wtórnych (akumulatorach). Zachodzące procesy faradajowskie cechuje zdolność gromadzenia zdecydowanie wyższych ilości energii, przez co urządzenie posiada zdecydowanie wyższą pojemność w stosunku do innych opisanych wcześniej układów. Konsekwencją tego jest wzrost energii właściwej.

Zasada działania urządzeń pracujących w elektrolitach organicznych opiera się najczęściej na procesach insercji jonów litu. W takich przypadkach elektroda insercyjna (faradajowska) pracuje w analogiczny sposób jak w akumulatorze litowo-jonowym. Najczęściej spotykanym rozwiązaniem jest układ gdzie elektrodą dodatnią jest węgiel aktywowany o wysokiej powierzchni właściwej – elektroda z podwójną warstwą elektryczną, a ujemną elektroda insercyjna, której materiałem aktywnym może być grafit, interkalacyjny związek grafitu z litem lub tytanian litu $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO). Rozwiązania takie ujawniono w patentach US9129756, US20120077080, US8795899.

Kondensatory elektrochemiczne z elektrodą ujemną wykonaną z węgla aktywowanego o dużej powierzchni właściwej pracujące w elektrolicie wodnym zawierającym 0,5 lub 1 mol/dm³ siarczanu(VI) sodu przedstawiono w *Journal of Power Sources* **194** (2009) 1222–1225, *Electrochemistry Communications* **12** (2010) 463–466, *Journal of Power Sources* **196** (2011) 10502–10506, *Journal of Solid State Electrochemistry* **17** (2013) 1939–1944 oraz w *Journal of Power Sources* **253** (2014) 98–103.

Elektrodę dodatnią stanowią odpowiednio: warstwowy α - $NaMnO_2$ (JCPDS 25–0845) zanieczyszczony warstwowym $Na_{0.7}MnO_2$ (JCPDS 27-0751); $Na_4Mn_9O_{18}$ (zanieczyszczony Mn_2O_3);

$\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ (JCPDS 27–0749); $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ (JCPDS 27–0750) oraz $\text{Na}_{0,35}\text{MnO}_2$ i $\text{Na}_{0,95}\text{MnO}_2$. Urządzenia opisane w wyżej wymienionych pozycjach literatury cechuje maksymalne napięcie pracy równe 1,7 V.

Rozwiązanie, w którym elektrodą insercyjną (faradajowską, redox) jest elektroda ujemna, a elektrolit stanowi chloran (VII) sodu rozpuszczony w węglanie propylenu (4-metylo-1,3-dioksolano-4-on) opisano w ACS *Nano* **6** (2012) 4319–4327. Masę aktywną elektrody ujemnej opisanego kondensatora elektrochemicznego stanowi kompozyt nanorurki węglowe – nanowłókna tlenku vanadu(V).

W *Electrochimica Acta* **114** (2013) 726–732 przedstawiono podobne rozwiązanie stosując tlenek niklu-kobaltu NiCo_2O_4 i 1,5 mol/dm³ roztwór chloranu(VII) sodu rozpuszczony w mieszaninie węglanu propylenu i węglanu dimetylu w stosunku objętościowym 1+2.

Ze zgłoszenia patentowego CN104036965 znany jest układ kondensatora elektrochemicznego pracującego w elektrolicie wodnym (IM Na_2SO_4) z elektrodą dodatnią zawierającą tlenek manganu-sodu o wzorze $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$. Maksymalne napięcie pracy takiego układu wynosi 1.7 V. Ujawniono, iż kolektorem prądowym obu elektrod jest prasowana pianka niklowa, w skład elektrody dodatniej wchodzi od 75% do 85% (w/w) $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$, od 10% do 20% dodatku poprawiającego przewodnictwo oraz 5% lepszycza, ujemnej: 85% stanowi węgiel aktywowany, 10% dodatku poprawiającego przewodnictwo oraz 5% lepszycza. Istotą wynalazku jest hybrydowy kondensator elektrochemiczny sodowo-jonowy posiadający ujemną elektrodę węglową wykonaną z węgla aktywowanego o wysoce rozwiniętej powierzchni właściwej zawierającą dodatek środka wiążącego oraz środka poprawiającego przewodnictwo, oddzieloną separatorem od elektrody dodatniej, gdzie elektrody umieszczone są w elektrolicie, charakteryzujący się tym, że elektrody osadzone są w elektrolicie organicznym stanowiącym roztwór o stężeniu 1 mol/dm³ chloranu (VII) sodu rozpuszczonego w 4-metylo-1,3-dioksolano-4-onie, a składnikiem aktywnym elektrody dodatniej jest tlenek manganu-sodu Na_xMnO_2 gdzie x wynosi 0,4 do 0,67 korzystnie 0,4 przy czym elektroda dodatnia zawiera 70% tlenku manganu-sodu, 10% kopolimeru fluorowinylidenu i heksafluoropropylenu, 10% sadzy acetylenowej i 10% drugiego środka poprawiającego przewodnictwo elektronowe korzystnie w postaci materiału węglowego, zaś elektroda ujemna zawiera 10% Wągowych karboksymetylocelulozy i 10% wągowych sadzy acetylenowej. Korzystnie drugim środkiem poprawiającym przewodnictwo elektronowe w elektrodzie dodatniej jest grafit lub grafit ekspandowany lub wielościennie nanorurki węglowe.

Nowy sodowo-jonowy hybrydowy kondensator elektrochemiczny z elektrolitem organicznym z elektrodą ujemną wykonaną z węgla aktywowanego o wysokiej powierzchni właściwej i elektrodą dodatnią wykonaną z tlenku manganu-sodu o wzorze sumarycznym Na_xMnO_2 gdzie x wynosi od 0,4 do 0,67, której zasada działania polega na odwracalnej insercji i deinsercji sodu na granicy faz elektroda-elektrolit (elektroda faradajowska) wyróżnia się tym, że zachodzące procesy redox zwiększają jego pojemność w stosunku do układu symetrycznego gdzie wykorzystuje się jedynie zjawisko tworzenia podwójnej warstwy elektrycznej na obu elektrodach wykonanych z materiału o wysokiej powierzchni właściwej. W odróżnieniu od znanych rozwiązań kondensatorów elektrochemicznych gdzie zachodzi jedynie utlenianie i redukcja tlenku manganu-sodu w obrębie elektrody w środowisku wodnym, które mogą pracować przy napięciu do 1,7 V, nowy kondensator według wynalazku może pracować w szerokim zakresie napięć od 0 do 2,7 V.

Celem wynalazku jest uzyskanie urządzenia magazynującego energię elektryczną o większej pojemności w stosunku do układu symetrycznego, o wyższym maksymalnym napięciu pracy niż układ symetryczny pracujący w tym samym elektrolicie, a także o wyższej energii i mocy w stosunku do układu symetrycznego z elektrolitem zawierającym jedynie chloran (VII) sodu rozpuszczony w 4-metylo-1,3-dioksolano-4-onie.

Wynalazek został przedstawiony w poniższych przykładach.

P r z y k ł a d 1. Materiał elektrodowy elektrody ujemnej hybrydowego kondensatora elektrochemicznego sodowo-jonowego zawierał 80% wag. węgla, 10% wag karboksymetylocelulozy jako środek wiążący oraz 10% wag. sadzy acetylenowej. Jako materiał aktywny elektrody ujemnej zastosowano węgiel aktywowany NORIT® SX Ultra. Powierzchnia właściwa (BET) materiału węglowego wynosiła 1200 m²/g, natomiast średni rozmiar porów wynosił 3,5 nm. Analiza elementarna (CHNS): C 95,8%; H 0,4%; N 0,5%; S 0,03%.

We fiolce o pojemności 100 cm³ zaopatrzonej w mieszkadło magnetyczne umieszczono materiał elektrodowy w ilości 10 g, następnie dodano 50 cm³ wody destylowanej i całość mieszano w czasie 12 h do uzyskania trwałej zawiesiny. Folię aluminiową o grubości 20 μm (kolektor prądowy elektrody) umieszczono na płaskiej powierzchni automatycznego aplikatora powłok (Elcometer® 4340). Następnie za pomocą zgarniacza наносzono równomiernie w postaci warstwy o grubości 0,1 mm wcześniej

przygotowaną zawiesinę. Z kolei folię z naniesioną w ten sposób masą podgrzewano do temperatury 80°C i odparowywano w ciągu 2 h wodę oraz dalej suszono w temperaturze 105°C w czasie 24 h w warunkach obniżonego ciśnienia. Następnie wycięto krążki o średnicy 20 mm i uzyskano gotową elektrodę ujemną pokrytą z jednej strony materiałem elektrodowym o grubości równej 35 μm .

Jako materiał aktywny elektrody dodatkowo zastosowano tlenek manganu-sodu o wzorze sumarycznym $\text{Na}_{3,6}\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ (Na_xMnO_2 gdzie $x=0,4$) syntezowany w temperaturze 800°C przez 12 godzin przy użyciu tlenku manganu (III) i węgla sodu zmieszanych w proporcjach wagowo-wagowych 9+4. Po procesie syntezy wykonano analizę składu fazowego metodą rentgenograficzną, refleksy przy (kąty 2θ CuK α): 6,69; 10,28; 13,4; 13,99; 16,58; 19,41; 19,82; 22,43; 26,97; 32,48; 32,96; 33,88; 34,06; 35,91; 37,37; 38,72; 42,04; 43,89; 45,6; 48,94; 51,35; 62,23; 62,9; 63,10; 64,17; 66,03. Wykazano obecność tylko fazy $\text{Na}_{3,6}\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ (Na_xMnO_2 gdzie $x=0,4$) zgodny ze wzorcem dyfrakcyjnym JCPDS-ICDD 04-018-7223. Analiza elementarna (ICP-OES) wartości obliczone: Mn 57,15%; Na 9,57%; wartości zmierzone: Mn 57,01%; Na 9,68%. Analiza elementarna (XRF) wartości obliczone: Mn 57,15%; Na 9,57%; wartości zmierzone: Mn 57,38%; Na 9,35%.

Materiał elektrodowy elektrody dodatkowo hybrydowego kondensatora elektrochemicznego zawierał 70% wag. $\text{Na}_{3,6}\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ (Na_xMnO_2 gdzie $x=0,4$), 10% wag. środka wiążącego – kopolimeru fluorowinylidenu i heksafluoropropylenu oraz 10% wag. sadzy acetylenowej oraz 10% wag. wielościennych nanorurek węglowych.

W celu przygotowania elektrody dodatkowo w fiolce o pojemności 100 cm^3 zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono materiał elektrodowy w ilości 6 g, następnie dodano 40 cm^3 *N*-metylopirolidonu jako rozpuszczalnika i całość mieszano w czasie 8 h do uzyskania trwałej zawiesiny. Folię aluminiową o grubości 20 μm (kolektor prądowy elektrody) umieszczono na płaskiej powierzchni automatycznego aplikatora powłok (Elcometer® 4340). Następnie za pomocą zgarniacza nanoszono równomiernie w postaci warstwy o grubości 0,1 mm wcześniej przygotowaną zawiesinę. Po podgrzaniu do temperatury 70°C odparowywano w ciągu 1 h *N*-metylopirolidon. Następnie folię z naniesioną w ten sposób masą suszono w temperaturze 105°C w czasie 24 h w warunkach obniżonego ciśnienia. Ostatecznie elektrodę dodatnią pokrytą z jednej strony masą o grubości równej 25 μm uzyskano po wycięciu krążków o średnicy 20 mm.

Na elektrody ujemną i dodatnią dozowano po 150 μl elektrolitu, który stanowił roztwór o stężeniu 1 mol/dm^3 chloranu (VII) sodu w 4-metylo-1,3-dioksolano-4-onie, po czym między zwilżonymi i nasączonymi elektrolitem elektrodami umieszczono porowaty separator Celgard® 2400 uprzednio nasączony elektrolitem. Następnie zestaw elektrod umieszczano w szczelnie zamykanym naczyniu elektrochemicznym wykonanym ze stali nierdzewnej zapewniającym szczelność oraz brak zwarcia między elektrodami rozdzielonymi separatorem i jednocześnie zapewniającym kontakt elektryczny pomiędzy kolektorami prądowymi, a zewnętrznymi powierzchniami stalowymi.

Procesy zwilżania elektrod, przygotowania elektrolitu oraz montażu ogniów przeprowadzono w komorze rękawicowej z atmosferą ochronną, którą stanowił argon o czystości 99,999% zawierający poniżej 0,5 ppm wilgoci oraz poniżej 0,5 ppm tlenu.

Pomiary elektrochemiczne przeprowadzono stosując wielkanałowy potencjostat-galwanostat połączony z badanym ogniwem. Wartości pojemności wyznaczono techniką galwanostatycznego ładowania i wyładowania w zakresie gęstości prądu od 50 A/kg do 500 A/kg. Wartości pojemności wyrażono w Faradach przypadających na jeden kilogram sumy mas aktywnych obu elektrod znajdujących się w urządzeniu.

Jako kondensator referencyjny zbadano układ symetrycznego kondensatora elektrochemicznego zbudowanego z dwóch elektrod węglowych wykonanych z tych samych składników i według tej samej metodyki co ujemna elektroda węglowa nowego kondensatora hybrydowego oraz usytuowanych w tym samym elektrolicie i oddzielonych takim samym separatorem.

Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 1.

P r z y k ł a d 2. Elektrodę ujemną hybrydowego kondensatora elektrochemicznego przygotowano postępując analogicznie jak w przykładzie 1.

Jako materiał aktywny elektrody dodatkowo zastosowano tlenek manganu-sodu o wzorze sumarycznym $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ (Na_xMnO_2 gdzie $x=0,67$) syntezowany w temperaturze 800°C przez 12 godzin przy użyciu tlenku manganu (III) i węgla sodu zmieszanych w proporcjach wagowo-wagowych 3+2. Po procesie syntezy wykonano analizę składu fazowego metodą rentgenograficzną, refleksy przy (kąty 2θ CuK α): 13,61; 16,02; 32,34; 36,37; 40,06; 44,06; 49,29; 62,72; 65,70; 67,58. Wykazano obecność tylko fazy $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ (Na_xMnO_2 gdzie $x=0,67$) zgodny ze wzorcem dyfrakcyjnym JCPDS-

ICDD 04-011-5747. Analiza elementarna (ICP-OES) wartości obliczone: Mn 51,06%; Na 14,24%; wartości zmierzone: Mn 51,22%; Na 14,11%. Analiza elementarna (XRF) wartości obliczone: Mn 51,06%; Na 14,24%; wartości zmierzone: Mn 50,68%; Na 14,56%.

Materiał elektrodowy elektrody dodatniej kondensatora elektrochemicznego zawierał 70% wag. $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ (Na_xMnO_2 gdzie $x=0,67$), 10% wag środka wiążącego – kopolimeru fluorowinylidenu i heksafluoropropylenu oraz 10% wag. sadzy acetylenowej oraz 10% wag. wielościennych nanorurek węglowych.

Dalej, postępując w analogiczny sposób jak w przykładzie 1, przygotowano elektrodę dodatnią a następnie zmontowano kondensator i poddano go testom elektrochemicznym stosując wielokanałowy potencjostat-galwanostat.

Jako kondensator referencyjny zbadano identyczny układ symetrycznego kondensatora elektrochemicznego zbudowanego z dwóch elektrod węglowych, wykonany jak w przykładzie

Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 1.

P r z y k ł a d 3. Elektrodę ujemną hybrydowego kondensatora elektrochemicznego przygotowano postępując analogicznie jak w przykładzie 1.

Jako materiał aktywny elektrody dodatniej zastosowano tlenek manganu-sodu o wzorze sumarycznym $\text{Na}_{3,6}\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ (Na_xMnO_2 gdzie $x=0,4$) syntezowany w temperaturze 800°C przez 12 godzin przy użyciu tlenku manganu (III) i węglanu sodu zmieszanych w proporcjach wagowo-wagowych 9+4. Po procesie syntezy wykonano analizę składu fazowego metodą rentgenograficzną, refleksy przy (kąty 2θ $\text{CuK}\alpha$): 6,69; 10,28; 13,4; 13,99; 16,58; 19,41; 19,82; 22,43; 26,97; 32,48; 32,96; 33,88; 34,06; 35,91; 37,37; 38,72; 42,04; 43,89; 45,6; 48,94; 51,35; 62,23; 62,9; 63,10; 64,17; 66,03. Wykazano obecność tylko fazy $\text{Na}_{3,6}\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ (Na_xMnO_2 gdzie $x=0,4$) zgodny ze wzorcem dyfrakcyjnym JCPDS-ICDD 04-018-7223. Analiza elementarna (ICP-OES) wartości obliczone: Mn 57,15%; Na 9,57%; wartości zmierzone: Mn 57,01%; Na 9,68%. Analiza elementarna (XRF) wartości obliczone: Mn 57,15%; Na 9,57%; wartości zmierzone: Mn 57,38%; Na 9,35%.

Materiał elektrodowy elektrody dodatniej kondensatora elektrochemicznego zawierał 70% wag. $\text{Na}_{3,6}\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ (Na_xMnO_2 gdzie $x=0,4$), 10% wag środka wiążącego – kopolimeru fluorowinylidenu i heksafluoropropylenu oraz 10% wag. sadzy acetylenowej oraz 10% wag. grafitu ekspandowanego.

Dalej, postępując w analogiczny sposób jak w przykładzie 1, przygotowano elektrodę dodatnią a następnie zmontowano kondensator i poddano go testom elektrochemicznym stosując wielokanałowy potencjostat-galwanostat.

Jako kondensator referencyjny zbadano identyczny układ symetrycznego kondensatora elektrochemicznego zbudowanego z dwóch elektrod węglowych, wykonany jak w przykładzie 1.

Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 1.

P r z y k ł a d 4. Elektrodę ujemną hybrydowego kondensatora elektrochemicznego przygotowano postępując analogicznie jak w przykładzie 1.

Jako materiał aktywny elektrody dodatniej zastosowano tlenek manganu-sodu o wzorze sumarycznym $\text{Na}_{3,6}\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ (Na_xMnO_2 gdzie $x=0,4$) syntezowany w temperaturze 800°C przez 12 godzin przy użyciu tlenku manganu (III) i węglanu sodu zmieszanych w proporcjach wagowo-wagowych 9+4. Po procesie syntezy wykonano analizę składu fazowego metodą rentgenograficzną, refleksy przy (kąty 2θ $\text{CuK}\alpha$): 6,69; 10,28; 13,4; 13,99; 16,58; 19,41; 19,82; 22,43; 26,97; 32,48; 32,96; 33,88; 34,06; 35,91; 37,37; 38,72; 42,04; 43,89; 45,6; 48,94; 51,35; 62,23; 62,9; 63,10; 64,17; 66,03. Wykazano obecność tylko fazy $\text{Na}_{3,6}\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ (Na_xMnO_2 gdzie $x=0,4$) zgodny ze wzorcem dyfrakcyjnym JCPDS-ICDD 04-018-7223. Analiza elementarna (ICP-OES) wartości obliczone: Mn 57,15%; Na 9,57%; wartości zmierzone: Mn 57,01%; Na 9,68%. Analiza elementarna (XRF) wartości obliczone: Mn 57,15%; Na 9,57%; wartości zmierzone: Mn 57,38%; Na 9,35%.

Materiał elektrodowy elektrody dodatniej kondensatora elektrochemicznego zawierał 70% wag. $\text{Na}_{3,6}\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ (Na_xMnO_2 gdzie $x=0,4$), 10% wag środka wiążącego – kopolimeru fluorowinylidenu i heksafluoropropylenu oraz 10% wag. sadzy acetylenowej oraz 10% wag. grafitu.

Dalej, postępując w analogiczny sposób jak w przykładzie 1, przygotowano elektrodę dodatnią a następnie zmontowano kondensator i poddano go testom elektrochemicznym stosując wielokanałowy potencjostat-galwanostat.

Jako kondensator referencyjny zbadano identyczny układ symetrycznego kondensatora elektrochemicznego zbudowanego z dwóch elektrod węglowych, wykonany jak w przykładzie 1.

Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 1.

Powyższe przykłady przedstawiają korzystny wpływ zamiany materiału elektrody dodatniej na pojemność kondensatora elektrochemicznego a wyniki pomiarów zebrano w tabeli 1.

Tabela 1

Natężenie prądu wyladowania ¹ [A/kg]	Pojemność układu hybrydowego wg. przykładu 1. [kF/kg]	Pojemność układu hybrydowego wg. przykładu 2. [kF/kg]	Pojemność układu hybrydowego wg. przykładu 3. [kF/kg]	Pojemność układu hybrydowego wg. przykładu 4. [kF/kg]	Pojemność układu symetrycznego - kondensator referencyjny [kF/kg]
50	17,4	16,9	16,7	15,5	13,3
100	16,5	16,0	15,8	15,6	13,2
200	14,8	14,0	13,7	13,6	13,1
500	12,0	11,9	11,7	11,6	13,0
Napięcie maksymalne [V]	2,7	2,7	2,7	2,7	2,5
Maksymalna energia ² [Wh/kg]	17,6	17,1	16,9	15,7	11,5
Samowyladowanie, napięcie otwartego obwodu po 48h [V]	1,41	1,39	1,35	1,34	0,48

¹ - Wartości natężenia prądu wyladowania wyrażone w amperach przypadających na jeden kilogram sumy mas aktywnych obu elektrod.

² - Wartości energii właściwej wyrażono w watogodzinach przypadających na jeden kilogram sumy mas aktywnych obu elektrod.

Zastrzeżenia patentowe

- Hybrydowy kondensator elektrochemiczny sodowo-jonowy posiadający ujemną elektrodę węglową wykonaną z węgla aktywowanego o wysoce rozwiniętej powierzchni właściwej zawierającą dodatek środka wiążącego oraz środka poprawiającego przewodnictwo, oddzielną separator od elektrody dodatniej, gdzie elektrody umieszczone są w elektrolicie, **znamienny tym**, że elektrody osadzone są w elektrolicie organicznym stanowiącym roztwór o stężeniu 1 mol/dm³ chloranu (VII) sodu rozpuszczonego w 4-metylo-1,3-dioksolano-4-onie, a składnikiem aktywnym elektrody dodatniej jest tlenek manganu-sodu Na_xMnO₂ gdzie x wynosi 0,4 do 0,67 korzystnie 0,4 przy czym elektroda dodatnia zawiera 70% tlenku manganu-sodu, 10% kopolimeru fluorowinylicy i heksafluoropropylenu, 10% sadzy acetylenowej i 10% drugiego środka poprawiającego przewodnictwo elektronowe korzystnie w postaci materiału węglowego, zaś elektroda ujemna zawiera 10% wagowych karboksymetylocelulozy i 10% wagowych sadzy acetylenowej.
- Hybrydowy kondensator elektrochemiczny wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że drugim środkiem poprawiającym przewodnictwo elektronowe w elektrodzie dodatniej jest grafit lub grafit ekspandowany lub wielościennie nanorurki węglowe.