

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 783**

51 Int. Cl.:

H01G 11/26 (2013.01)
H01G 11/34 (2013.01)
H01G 11/38 (2013.01)
H01G 11/62 (2013.01)
H01G 11/68 (2013.01)
H01G 11/04 (2013.01)
H01G 11/30 (2013.01)
H01G 11/60 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.04.2014** **PCT/EP2014/058130**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014** **WO14173891**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2014** **E 14718976 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017** **EP 2989648**

54 Título: **Dispositivo electroquímico del tipo supercondensador a base de un electrolito que comprende, como único conductor, al menos una sal a base de un elemento alcalino distinto al litio**

30 Prioridad:
24.04.2013 FR 1353753

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.10.2017

73 Titular/es:
**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:
**AZAIS, PHILIPPE;
LEJOSNE, JOHANN y
PICOT, MATTHIEU**

74 Agente/Representante:
LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 637 783 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispositivo electroquímico del tipo supercondensador a base de un electrolito que comprende, como único conductor, al menos una sal a base de un elemento alcalino distinto al litio.

Campo técnico

La presente invención se refiere a dispositivos electroquímicos del tipo supercondensador específico que comprenden al menos una célula que comprende una pareja de electrodos (electrodo negativo y electrodo positivo) específica asociada a un electrolito específico que permite acceder a una fuerte densidad de energía.

Estos dispositivos encuentran su aplicación en numerosos campos, que necesitan la provisión rápida de fuertes densidades de energía, particularmente en la alimentación de los sistemas abordados de poco grosor, como las tarjetas de crédito, las etiquetas inteligentes, en la alimentación de los teléfonos móviles o también en la alimentación de los vehículos eléctricos.

Estado de la técnica anterior

Los supercondensadores (que pueden calificarse igualmente como supercapacidades) constituyen dispositivos de almacenamiento de energía que permiten obtener una densidad de potencia y una densidad de energía intermedias entre las obtenidas para baterías electroquímicas y condensadores electrolíticos y presentan como particularidad permitir restituir más rápidamente la energía que no es apta para hacer una batería electroquímica.

Desde el punto de vista del funcionamiento, los supercondensadores funcionan según el principio de la capa doble electroquímica, de ahí la denominación anglosajona a veces encontrada de «Electrochemical double layer capacitor» (conocida igualmente con la abreviación EDLC), o, en otras palabras, según el principio de almacenamiento de energía por distribución, en el seno de al menos una célula, iones procedentes de un electrolito en las proximidades de la superficie de dos electrodos porosos (respectivamente, un electrodo positivo y un electrodo negativo) impregnados de un electrolito iónico, separados por una membrana porosa que permite garantizar un aislamiento electrónico entre los electrodos, permitiendo un paso fácil de los iones del electrolito.

De este modo, más específicamente, una célula de base de un supercondensador puede resumirse en los elementos siguientes:

- un electrodo positivo;
- una interfaz de electrodo positivo/electrolito que forma una capa doble electroquímica;
- una membrana porosa impregnada por dicho electrolito;
- un electrodo negativo; y
- una interfaz de electrodo negativo/electrolito que forma una capa doble electroquímica;

Debido a la existencia de estas dos interfaces que forman cada una una capa doble electroquímica, un supercondensador puede considerarse como la asociación en serie de dos condensadores, uno en el electrodo positivo y el otro en el electrodo negativo, creándose estos dos condensadores mediante la aplicación de una corriente a los terminales del supercondensador, lo que crea una zona de cargas de espacio en las dos interfaces electrodo-electrolito, almacenándose de este modo la energía de forma electroestática.

Se conocen supercondensadores, cuyos dos electrodos (electrodo positivo y electrodo negativo) son los dos a base de carbono activado y el electrolito a base de iones de litio, presentando este tipo de supercondensadores una fuerte densidad de potencia, una ciclabilidad elevada pero, sin embargo, una densidad de energía débil vinculada a la vez a la capacidad media del supercondensador (siendo esta del orden de 10 Wh/kg) y a la tensión de funcionamiento, siendo los factores limitativos los siguientes:

- la tensión de funcionamiento debe ser relativamente débil (del orden de 2,7 a 2,8 V) para conservar una vida útil elevada y una autodescarga controlada, siendo el fenómeno de autodescarga más elevado que el de las baterías;
- la capacidad volumétrica de los materiales de electrodo; y
- los constituyentes pasivos (tales como los colectores, los separadores, la caja), que pueden perjudicar los rendimientos del dispositivo, lo que lleva a los creadores a reducir este tipo de constituyentes.

En particular, la solicitud FR 2 759 211 se refiere a un supercondensador idealmente polarizable constituido por un electrodo positivo y por su colector de corriente, por un electrodo negativo y por su colector de corriente, comprendiendo dichos electrodos un material carbonado de alta superficie específica, por un separador y por un electrolito líquido no acuoso que impregne dicho separador y dichos electrodos, siendo dicho electrolito líquido no acuoso una solución orgánica de una sal de sodio o de potasio o una sal de metal alcalino-térreo, solos o mezclados.

Por ejemplo, los electrodos pueden estar formados por un tejido de carbono activado de superficie específica

superior a 1000 m²/g.

Si se refiere al ejemplo concreto de modo de realización (en este caso, el ejemplo 5), se explicita que los electrodos son idénticos (son los dos a base de carbón activo)

5 La solicitud US 2007/0053141 se refiere a un condensador de capa doble apto para suprimir la generación de gas debida a la descomposición del electrolito utilizada en dicho condensador debido a los compuestos ácidos generados en el electrodo positivo.

10 Para hacer esto, se propone un condensador de capa doble que comprende electrodos polarizados de carbono activado, una solución electrolítica no acuosa y un agente antiácido que consta de una sal de metal alcalina de un ácido orgánico (por ejemplo, R-COOM, R-OM o R-SO₃M, con M es sodio o potasio y R es un grupo alquilo que tiene 4 átomos de carbono o más).

15 Refiriéndose más particularmente a los ejemplos (cf. Tabla 1 resumen), aparece que los condensadores descritos en este documento contienen, para cada célula, dos electrodos de la misma composición (siendo los dos a base de carbono activado).

20 La solicitud US 2006/209493 se refiere igualmente a condensadores de capa doble que presentan características similares a las descritas en el documento US 2007/0053141, con la particularidad de que un agente antiácido está comprendido en el seno del electrodo positivo.

Refiriéndose igualmente a los ejemplos, cabe destacar que los condensadores contienen electrodos de composición idéntica (a base e carbono activado).

25 El documento JP 2008-050258 trata de materiales carbonados específicos (en este caso, materiales carbonados que contienen un contenido de 100-2000 ppm de elemento metálico, tales como elementos alcalinos, elementos alcalino-térreos y elementos pertenecientes a tierras raras) utilizables para constituir electrodos de condensadores de capa doble que comprendan, particularmente, un electrolito que comprenda una solución a base de carbonato de propileno y de LiBF₄.

30 Con el fin de responder a la solicitud de aumento de la densidad de energía, se han desarrollado supercondensadores que se sitúan entre los supercondensadores utilizados clásicamente a base de carbono activado y las baterías, lo que ha llevado a calificar los de los supercondensadores asimétricos o híbridos, debido a que, específicamente, uno de los electrodos está constituido a partir de un material de batería recargable (clásicamente, el electrodo negativo) y el otro está constituido a base de carbono activado (clásicamente, el electrodo positivo), siendo el electrolito situado entre estos dos electrodos clásicamente un electrolito acuoso.

40 En otras palabras, este tipo de supercondensadores funciona sobre la base del principio de acuerdo con el cual el almacenamiento de cargas al nivel del electrodo negativo se produce por medio de una reacción redox, mientras que el almacenamiento al nivel del electrodo positivo se produce por medio de la formación de una capa doble electroquímica.

Se explicitan particularmente supercondensadores híbridos de este tipo en:

- 45 • el documento WO 95/21466 que describe supercondensadores basados en el principio de los electrodos disimétricos, comprendiendo un primer electrodo un material carbonado, tal como carbono vítreo, carbono activado, sede de la formación de una capa doble eléctrica y un segundo electrodo metálico a base de rutenio, rodio, de paladio, osmio, iridio, cobalto, níquel, manganeso, hierro, de platino y sus aleaciones, siendo este segundo electrodo la sede de una reacción redox;
- 50 • el documento WO 00/02215 que describe supercondensadores basados igualmente en el principio de los electrodos disimétricos, comprendiendo un primer electrodo un material carbonado en forma de carbono nanoporoso y un segundo electrodo metálico poroso, tal como un electrodo de níquel, de cobalto y/o de plomo;
- 55 • el documento WO 2012/115050 que describe únicamente condensadores híbridos que comprenden:
 *un electrodo positivo formado con una capa de electrodo que comprende una sustancia activa que comprende carbono activado o nanotubos de carbono, un aditivo conductor de electricidad y un aglutinante; y
 *un electrodo negativo formado con una capa de electrodo que comprende una sustancia activa que comprende al menos una sustancia elegida entre un material carbonado apto para incorporar y liberar un ion alcalino o un ion alcalino-térreo, Sn, Si o SiO₂ S o sulfuro, y titanio, un aditivo conductor de electricidad y un aglutinante;
- 60 • el documento US 2009/290287 que describe supercondensadores híbridos, en los cuales:
 *el electrodo se describe, como puede comprenderse, como un panel amplio de materiales (9 categorías de materiales) y, entre ellos, además, un número importante de materiales de litio (5 categorías) (Párrafo [0015]);
 *el electrodo negativo se describe, como puede comprenderse, como un panel amplio de materiales (14 categorías de materiales) (Párrafo [0016]);
 *el electrolito se describe como que puede suscribirse a características muy variadas (electrolito sólido, electrolito acuoso con un gran número de alternativas y electrolito no acuoso) (Párrafo [0017]) con, en la descripción
- 65

específica, una insistencia particular para los electrolitos que comprendan sales de litio (Párrafo [0057]).

De estos sistemas que funcionan principalmente en medio acuoso derivan los inconvenientes siguientes:

- una tensión de funcionamiento del sistema débil (generalmente, inferior a 2,2 V), lo que necesita la formación de un módulo de almacenamiento de energía que consiste en un montaje de cierto número de células para obtener una tensión de salida suficiente para alimentar un dispositivo, con el inconveniente de que eso genera una resistencia de serie complementaria no despreciable en los sistemas de almacenamiento de energía de potencia;
- un coste relativamente elevado, lo que les hace casi únicamente abordables para los sectores de vanguardia.

Otros sistemas híbridos se han elaborado igualmente, en los cuales los dos electrodos se realizan a base de un material carbonado, especialmente un electrodo negativo a base de grafito y un electrodo poroso positivo a base de carbono activo, mientras que el electrolito es un electrolito de litio.

Uno de los principales problemas que resolver en este tipo de configuración es la realización de una capa de pasivación de litio en la superficie del electrodo negativo.

Se han propuesto diferentes soluciones que existen para depositar una capa de pasivación de litio en la superficie del electrodo negativo:

- la incorporación en el sistema de una hoja de litio complementaria, para saturar el sistema de iones de litio, cuya mayoría se consume durante los primeros ciclos para formar dicha capa de pasivación, tal como el descrito en el documento WO 2010024327, lo que no es sin embargo sin riesgo de generar problemas de seguridad y un sobrecoste importantes;
- el depósito de esta capa por evaporación de litio, siendo este procedimiento sin embargo complejo y costoso industrialmente, y generan igualmente una capa débilmente oxidada, lo que es nefasto para su utilización en un sistema electroquímico.

En los inconvenientes mencionados anteriormente, los supercondensadores híbridos funcionan sobre la base de un montaje que contiene un electrodo negativo a base de grafito y un electrodo positivo a base de carbono activado y un electrolito que presenta los otros inconvenientes siguientes:

- la constante de tiempo se degrada debido a la resistencia del electrodo negativo que contiene una capa de pasivación y a la débil conductividad de los electrolitos de litio, por ejemplo, en relación con un electrolito estándar TEABF₄ 1M en el acetonitrilo;
- la utilización combinada del grafito y de un electrolito de litio implica la generación de una capa de pasivación, como se ha expuesto anteriormente y, por lo tanto, un consumo importante de electrolito al menos durante el primer ciclo;
- los electrolitos de litio son onerosos (particularmente, LiPF₆ o LiTFSI), revelándose los costes todavía más elevados que el hecho de utilizar carbono activado en el electrodo positivo que necesita un volumen de electrolito relativamente elevado para poder saturar de ello la porosidad;
- el potencial de trabajo del electrodo negativo en el tipo de montaje mencionado anteriormente impone la utilización de un colector de cobre relativamente oneroso y prohíbe la utilización de un colector de un material menos oneroso, tal como es el caso del aluminio.

Respecto a lo anterior, los inventores se fijan como objetivo elaborar un nuevo tipo de supercondensadores híbridos que permiten no recurrir a la utilización de un electrolito de litio, lo que permitirá sortear los inconvenientes vinculados particularmente a la formación de la capa de pasivación e igualmente los costes vinculados a la utilización del litio.

Explicación de la invención

Han descubierto de este modo que, eligiendo, de forma motivada, materiales de electrodo específicos y un electrolito específico en un dispositivo del tipo supercondensador, es posible superar estos inconvenientes.

Este dispositivo del tipo supercondensador híbrido comprende al menos una célula que comprende:

- un electrodo positivo poroso que comprende carbono activado;
- un electrodo negativo que comprende un material carbonado apto para intercalar un elemento alcalino distinto al litio, siendo este material carbonado diferente del carbono activado utilizado en el electrodo positivo; y
- un electrolito no acuoso que comprende una sal elegida entre las sales de al menos un metal alcalino distinto al litio.

Las sales de al menos un metal alcalino distinto al litio pueden ser sales de sodio, sales de potasio, sales de rubidio, sales de cesio y mezclas de las mismas, y, de manera preferida, sales de sodio, sales de potasio y mezclas de las mismas.

Antes de entrar más en la descripción, precisamos las definiciones siguientes.

5 Por electrodo positivo, entendemos el electrodo que es la sede, en el marco de la invención, de la formación de la capa doble electroquímica, lo que significa, en otras palabras, que este electrodo positivo constituye, en el sentido estricto, un electrodo que responde al funcionamiento del supercondensador.

10 Por electrodo negativo, entendemos el electrodo que es la sede, en el marco de la invención, de una reacción redox, la cual se materializa particularmente mediante una intercalación del elemento alcalino, que entra en la constitución del electrolito. Por ejemplo, cuando se trata de sodio, la intercalación puede producirse, de manera que la composición de sodio sea al menos superior o igual a NaC_{36} y, cuando se trata de potasio, puede producirse la intercalación, de manera que la composición de potasio sea al menos igual a KC_8 , por ejemplo, yendo de KC_{64} a KC_8 y de forma ventajosa correspondiente a KC_{16} .

15 De manera más específica, el electrodo positivo comprende, como se ha mencionado anteriormente, carbono activado, pudiendo estar este carbono activado presente en un contenido de al menos el 60 % másico en relación con la masa total del electrodo, entendiéndose que la masa total del electrodo no incluye la masa del colector de corriente. Preferentemente, el carbono activado está presente en un contenido que va del 60 % másico al 95 % másico en relación con la masa total del electrodo, preferentemente más, del 85 % al 95 % másico en relación con la masa total del electrodo.

Además de la presencia de carbono activado, el electrodo positivo puede comprender un o diversos aglutinantes orgánicos, que van a contribuir a garantizar la cohesión mecánica de dicho electrodo.

25 Estos aglutinantes orgánicos pueden ser, en particular, aglutinantes poliméricos que comprendan uno o diversos polímeros elegidos entre:

*los polímeros fluorados, tales como un politetrafluoroetileno (conocido con la abreviatura PTFE), un polifluoruro de vinilideno (conocido con la abreviatura PVDF), un copolímetro poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropeno) conocido con la abreviatura PVDF-HFP), un copolímetro fluorado de etileno-propileno (conocido con la abreviatura FEP), un copolímetro resultado de la copolimeración de tetrafluoroetileno y del perfluoroalcoxiviniléter (conocido con la abreviatura PFA);

*las poliimidas;

*los poliacrilonitrilos; y

*las mezclas de los mismos.

35 De forma ventajosa, este o estos aglutinantes se presentan en un contenido elegido con el fin de ser el más débil posible, sin que eso comprometa el contenido mecánico en el transcurso del ciclo en el conjunto de la gama de temperaturas de utilización, generalmente comprendida entre $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la temperatura de ebullición del o de los disolventes orgánicos que entren finalmente en la constitución del electrolito. Por ejemplo, el o los aglutinantes pueden estar presentes en un contenido inferior o igual al 15 % másico en relación con la masa total del electrodo, preferentemente del 1 al 15 % másico, preferentemente más, del 2 al 7 % másico en relación con la masa total del electrodo. Se entiende que la masa total del electrodo no incluye la masa del colector de corriente.

45 El electrodo positivo puede comprender, igualmente, un aditivo carbonado conductor de electricidad distinto al carbono activado, elegido entre los negros de carbono, los negros de acetileno, grafito, los nanotubos de carbono, las fibras de carbono y las mezclas de los mismos, por ejemplo, las fibras de carbono obtenidas en fase de vapor (conocidas con la abreviatura VGCF), pudiendo estar dicho aditivo carbonado presente en un contenido que va hasta el 15 % másico en relación con la masa total del electrodo positivo, preferentemente del 1 al 15 % másico, preferentemente más del 2 al 10 % másico en relación con la masa total del electrodo positivo. Se entiende que la masa total del electrodo no incluye la masa del colector de corriente.

50 Cuando el electrodo positivo contenga, además de carbono activado, grafito, este último desempeñará el papel de aditivo conductor de electricidad y no podrá servir de punto de inicio de la formación de la capa doble electroquímica (en otras palabras, puede decirse que este grafito no es un grafito activado). Dicho electrodo puede calificarse como electrodo compuesto.

55 El electrodo negativo, en cuanto al mismo, comprende, como se ha mencionado anteriormente, un material carbonado de intercalación de al menos un elemento alcalino distinto al litio, tal como el sodio, el potasio, el rubidio y/o el cesio, siendo un material adaptado de este tipo, de forma ventajosa, un material carbonado del tipo gráfico, y, de forma más específica, un material carbonado del tipo gráfico particular, cuyo tamaño medio de partículas puede ir de 1 a $10\text{ }\mu\text{m}$, midiéndose este tamaño de partículas mediante granulometría láser D_{50} .

Al igual que para el electrodo positivo, puede comprender uno o diversos aglutinantes orgánicos, que van a contribuir a garantizar la cohesión mecánica de dicho electrodo.

65 Estos aglutinantes orgánicos pueden ser, igualmente, aglutinantes poliméricos que comprendan uno o diversos

polímeros elegidos entre:

*los polímeros fluorados, tales como un politetrafluoroetileno (conocido con la abreviatura PTFE), un polifluoruro de vinilideno (conocido con la abreviatura PVDF), un copolímetro poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropeno) conocido con la abreviatura PVDF-HFP), un copolímetro fluorado de etileno-propileno (conocido con la abreviatura FEP), un copolímetro resultado de la copolimeración de tetrafluoroetileno y del perfluoroalcoxiviniléter (conocido con la abreviatura PFA);

*las poliimidas;

*los poliacrilonitrilos; y

*las mezclas de los mismos.

De forma ventajosa, este o estos aglutinantes se presentan en un contenido elegido con el fin de ser el más débil posible, sin que eso comprometa el contenido mecánico en el transcurso del ciclo en el conjunto de la gama de temperaturas de utilización, generalmente comprendida entre -40 °C y la temperatura de ebullición del o de los disolventes orgánicos.

Por ejemplo, el o los aglutinantes pueden estar presentes en un contenido inferior o igual al 15 % másico en relación con la masa total del electrodo, preferentemente del 1 al 15 % másico, preferentemente, más, del 2 al 7 % másico en relación con la masa total del electrodo. Se entiende que la masa total del electrodo no incluye la masa del colector de corriente.

El electrodo positivo puede comprender, igualmente, un aditivo carbonado conductor de electricidad distinto al material de intercalación carbonado mencionado anteriormente, elegido entre los negros de carbono, los negros de acetileno, un grafito, los nanotubos de carbono, las fibras de carbono y las mezclas de los mismos, por ejemplo, las fibras de carbono obtenidas en fase de vapor (conocidas con la abreviatura VGCF), pudiendo estar dicho aditivo carbonado presente en un contenido que va hasta el 15 % másico en relación con la masa total del electrodo negativo, preferentemente del 1 al 15 % másico, preferentemente más del 2 al 10 % másico en relación con la masa total del electrodo negativo. Se entiende que la masa total del electrodo no incluye la masa del colector de corriente.

Además, el electrodo negativo puede comprender, igualmente, además del material apto para intercalar, cuando el mismo es grafito, carbono activado idéntico o diferente del del electrodo positivo, lo que puede permitir mejorar los rendimientos en la potencia del electrodo negativo. Este tipo de electrodo puede calificarse de este modo como electrodo compuesto.

Preferentemente, el electrolito contiene al menos una sal de sodio y/o una sal de potasio.

Cuando el electrodo negativo es a base de un material carbonado del tipo gráfitico y el electrolito comprende al menos una sal de sodio, el sodio tiene la capacidad de intercalar en estados elevados de carga, de manera que la posición corresponda como máximo a NaC_{48} , lo que corresponde a una cantidad de sodio intercalada poco elevada (en relación con el litio, particularmente, que se intercalaría para formar un compuesto de intercalación de composición LiC_6) lo que presenta una ventaja para acceder a un sistema de potencia, ya que el fenómeno de saturación del electrodo negativo se alcanzará más rápidamente que con el litio, lo que contribuye a volver este electrodo no limitativo desde el punto de vista del rendimiento.

Las mismas notas pueden recuperarse, cuando el electrolito comprende al menos una sal de potasio, teniendo el potasio en cuanto al mismo la capacidad de intercalarse, en el grafito, en estados elevados de carga, de manera que la composición corresponda como máximo a KC_8 , lo que corresponde a una cantidad de potasio intercalada poco elevada, con sin embargo las ventajas, que eso presenta para los rendimientos del electrodo.

Ya sea el electrodo positivo o el electrodo negativo, pueden presentarse, particularmente cuando el electrodo negativo es a base de grafito, en forma de una capa de grosor dada, presentando dicho electrodo negativo, de forma ventajosa, una capa de grosor más elevada que la capa de dicho electrodo positivo. Esto presenta la ventaja de inducir un aumento de la densidad de energía, debido especialmente a que el grafito que entra en la constitución del electrodo negativo es aproximadamente 100 veces más conductor que los carbonos activados comerciales. Eso permite de este modo paliar el hecho de que un supercondensador presenta, clásicamente, una densidad de energía más débil que la de una batería de litio-ion.

De forma ventajosa, el electrodo negativo presenta una masa superficial superior a la del electrodo positivo.

De hecho, sin estar vinculado a la teoría, esto permite mejorar los rendimientos de los dispositivos de la invención, particularmente en términos de capacidades.

El electrolito orgánico comprende, preferentemente, una sal elegida entre las sales de sodio, las sales de potasio y las mezclas de las mismas. El hecho de utilizar sodio o potasio, que solamente se intercala en un estado relativamente débil, presenta la ventaja de evitar la formación de un revestimiento metálico, como puede ser el caso con el litio, que no está sin plantear problemas en términos de seguridad.

Referente a las sales de sodio, puede tratarse de una sal elegida entre NaClO_4 , NaBF_4 , NaPF_6 , la bis(trifluorometanosulfonilo)imida de sodio (conocida con la abreviatura NaTFSI), la bis(fluorosulfonilo)imida de sodio (conocida con la abreviatura NaFSI), el bis(oxalato)borato de sodio (conocido con la abreviatura NaBOB), NaSCN, NaSbF₆, NaAsF₆, NaAlCl₄, NaSiF₆, NaSO₃CF₃ y las mezclas de los mismos.

Referente a las sales de potasio, puede tratarse de una sal elegida entre KClO_4 , KBF_4 , KPF_6 , la bis(trifluorometanosulfonilo)imida de potasio (conocida con la abreviatura KTFSI), la bis(fluorosulfonilo)imida de potasio (conocida con la abreviatura KFSI), el bis(oxalato)borato de potasio (conocido con la abreviatura KBOB), KSCN, KSbF₆, KAsF₆, KAlCl₄, KSiF₆, KSO₃CF₃ y las mezclas de los mismos.

La o las sales que entren en la constitución de los electrolitos de la invención pueden utilizarse sin la adición de disolvente(s), en cuyo caso se califica el electrolito resultante de líquido iónico o en disolución en al menos un disolvente orgánico, por ejemplo, en una concentración de al menos igual a 0,05 mol/L y que puede ir hasta la saturación de dicho o dichos disolventes orgánicos a 25 °C.

Dicho o dichos disolventes orgánicos pueden elegirse entre:

- los disolventes nitrilos, tales como acetonitrilo, el 3-metoxipropionitrilo (conocido con la abreviatura MPN), el adiponitrilo (conocido con la abreviatura ADP), el glutaronitrilo (conocido con la abreviatura GN);
- los disolventes carbonatos, tales como el carbonato de etileno (conocido con la abreviatura EC), el carbonato de propileno (conocido con la abreviatura PC), el dimetilcarbonato (conocido con la abreviatura DMC), el dietilcarbonato (conocido con la abreviatura DEC), el etilmetilcarbonato (conocido con la abreviatura EMC);
- los disolventes lactonas, tales como la γ -butirolactona (conocida con la abreviatura GBL), la γ -valerolactona (conocida con la abreviatura GVL);
- los disolventes sulfonas, tales como la dimetilsulfona (conocida con la abreviatura DMS), la etilmetilsulfona (conocida con la abreviatura EMS), la dietilsulfona (conocida con la abreviatura DES), el sulfolano (conocido con la abreviatura SL);
- los disolventes lactamas, tales como la N-metilpirrolidona (conocida con la abreviatura NMP);
- los disolventes amidas, tales como la N, N-dimetilformamida (conocida con la abreviatura DMF), la dimetilacetamida (conocida con la abreviatura DMA), la formamida (conocida con la abreviatura FA), la N-metilformamida (conocida con la abreviatura NMF);
- los disolventes cetonas, tales como la acetona, la metiletilcetona (conocida con la abreviatura MEK);
- los disolventes nitroalcanos, tales como el nitrometano (conocido con la abreviatura NM) y el nitroetano (conocido con la abreviatura NE);
- los disolventes aminas, tales como el 1,3-diaminopropano (conocido con la abreviatura DAP), la etilendiamina (conocida con la abreviatura EDA);
- los disolventes sulfóxidos, tales como el dimetilsulfóxido (conocido con la abreviatura DMSO);
- los disolventes ésteres, tales como el acetato de etilo (conocido con la abreviatura EA), el acetato de metilo (conocido con la abreviatura MA), el acetato de propilo (conocido con la abreviatura AP);
- los disolventes éteres lineales, tales como el dimetoxietano (conocido con la abreviatura DME);
- los disolventes éteres cíclicos, tales como el dioxolano (conocido con la abreviatura DIOX), el tetrahidrofurano (conocido con la abreviatura THF);
- los disolventes oxazolidonas, tales como la 3-metil-2-oxazolidona; y
- *las mezclas de los mismos.

Cuando el electrolito comprende al menos una sal de sodio, comprende, de forma ventajosa, una sal elegida entre NaClO_4 , NaPF_6 , NaBF_4 y las mezclas de las mismas, en disolución en al menos un disolvente elegido entre los disolventes carbonatos, los disolventes éteres lineales, los disolventes nitrilos, los disolventes lactonas, los disolventes amidas y las mezclas de los mismos.

Más específicamente, un electrolito apropiado es un electrolito que comprende al menos una sal de sodio elegida entre NaClO_4 , NaPF_6 , NaBF_4 y las mezclas de las mismas, en disolución en al menos un disolvente elegido entre el carbonato de propileno, el carbonato de etileno, el dietilcarbonato, el dimetilcarbonato, el dimetoxietano, el acetonitrilo, la γ -butirolactona, la dimetilformamida y las mezclas de los mismos.

Aún más específicamente, electrolitos que comprenden al menos una sal de sodio apropiada son los electrolitos que comprenden como sal de sodio NaClO_4 , NaPF_6 o NaBF_4 (por ejemplo, 1M) en disolución en un disolvente o en una mezcla de disolventes, tal como:

- carbonato de propileno solo;
- una mezcla de carbonato de etileno/dietilcarbonato 1:1;
- una mezcla de carbonato de etileno/dietilcarbonato 1:1;
- una mezcla de dimetoxietano/carbonato de propileno 1:2;
- acetonitrilo solo;
- γ -butirolactona sola; o

- dimetilformamida sola.

Estos electrolitos específicos presentan la ventaja de conciliar una conductividad elevada siendo poco oneroso, debido a ingredientes que los constituyen, sabiendo que, para la información, NaClO_4 es diez veces menos onerosa que una sal de litio clásicamente utilizada en las baterías de litio-ion, tal como LiPF_6 .

Más específicamente, cuando el electrodo negativo es un electrodo compuesto tal como el indicado anteriormente, un electrolito específico adaptado puede ser un electrolito que comprenda una mezcla de sales, tales como las mezclas siguientes:

- TEAPF_6 (tetraetilamonio hexafluorofosfato) + NaPF_6 (por ejemplo, 1M) en acetonitrilo; o
- TEAPF_4 (tetraetilamonio tetrafluoroborato) + NaPF_6 (por ejemplo, 1M) en acetonitrilo.

Cuando el electrolito comprende al menos una sal de potasio, comprende, de forma ventajosa, una sal elegida entre KClO_4 , KPF_6 , KBF_4 y las mezclas de las mismas, en disolución en al menos un disolvente elegido entre los disolventes carbonatos, los disolventes éteres lineales, los disolventes nitrilos, los disolventes lactonas, los disolventes amidas y las mezclas de los mismos.

Más específicamente, un electrolito apropiado es un electrolito que comprende al menos una sal de potasio elegida entre KClO_4 , KPF_6 , KBF_4 y las mezclas de las mismas, en disolución en al menos un disolvente elegido entre el carbonato de propileno, el carbonato de etileno, el dietilcarbonato, el dimetilcarbonato, el dimetoxietano, el acetonitrilo, la γ -butirolactona, la dimetilformamida y las mezclas de los mismos.

Aún más específicamente, electrolitos que comprenden al menos una sal de potasio apropiados son los electrolitos que comprenden como sal de potasio KClO_4 , KPF_6 o KBF_4 (por ejemplo, 1M) en disolución en un disolvente o en una mezcla de disolventes, tal como:

- carbonato de propileno solo;
- una mezcla de carbonato de etileno/dietilcarbonato 1:1;
- una mezcla de carbonato de etileno/dietilcarbonato 1:1;
- una mezcla de dimetoxietano/carbonato de propileno 1:2;
- acetonitrilo solo;
- γ -butirolactona sola; o
- dimetilformamida sola.

Estos electrolitos específicos presentan la ventaja de conciliar una conductividad elevada siendo poco onerosos, debido a ingredientes que los constituyen, sabiendo que, para la información, KClO_4 es veinte veces menos onerosa que una sal de litio clásicamente utilizada en las baterías de litio-ion, tal como LiPF_6 .

Más específicamente, cuando el electrodo negativo es un electrodo compuesto tal como el indicado anteriormente, un electrolito específico adaptado puede ser un electrolito que comprenda una mezcla de sales, tales como las mezclas siguientes:

- TEAPF_6 (tetraetilamonio hexafluorofosfato) + KPF_6 (por ejemplo, 1M) en acetonitrilo; o
- TEAPF_4 (tetraetilamonio tetrafluoroborato) + KPF_6 (por ejemplo, 1M) en acetonitrilo.

El electrodo positivo y el electrodo negativo pueden asociarse, cada uno, a un colector de corriente conductor de electricidad, pudiendo este colector de corriente presentarse en forma de una chapa metálica colocada en una de las caras de dichos electrodos.

En particular, debido a que el potencial de la pareja Na^+/Na y el potencial de la pareja K^+/K (respectivamente, +0,22 V vs Li/Li^+ y +0,12 V vs Li/Li^+) son elevados, es posible utilizar un colector de un material metálico elegido entre el cobre, el aluminio, el níquel o el acero inoxidable, con, como preferencia, un colector de aluminio, particularmente por razones de costes. Además, la utilización de sodio o de potasio en el electrolito permite, en combinación con un colector de aluminio, utilizar acetonitrilo en el electrolito, lo que presenta las ventajas siguientes:

- un crecimiento muy fuerte de la conductividad del electrolito en relación con electrolitos de litio;
- la posibilidad de aumentar de forma ventajosa los grosores de los electrodos y, por lo tanto, de aumentar la densidad de energía.

Cuando el disolvente orgánico utilizado en el electrolito es acetonitrilo, el dispositivo de la invención puede comprender, además, un sistema de evacuación de gas, tal como una rendija.

De hecho, durante ciclos elevados, puede formarse un gas, tal como hidrógeno, resultado de la descomposición de acetonitrilo, pudiendo la formación de este gas conllevar deformaciones locales al nivel del dispositivo, lo que puede inducir un alejamiento de los electrodos y, de manera concomitante, un aumento de la resistencia interna.

Además, cuando el disolvente orgánico utilizado en el electrolito es acetonitrilo, el electrolito puede comprender al

menos un aditivo para disminuir la inflamabilidad del disolvente.

El colector de corriente puede ser igualmente un colector liso o un colector grabado al menos en una de sus caras.

- 5 Preferentemente, cuando el colector de corriente es de cobre, el electrolito no comprende acetonitrilo, sino que puede comprender al menos un disolvente carbonato, tal como una mezcla de disolventes carbonatos.

Otras características aparecerán mejor con la lectura del complemento de descripción siguiente, el cual se refiere a ejemplos de supercondensadores de acuerdo con la invención.

- 10 Por supuesto, los ejemplos siguientes se proporcionan solamente a modo de ilustración del objeto de la invención y no constituyen, en ningún caso, una limitación de este objeto.

Breve descripción de los dibujos

- 15 La Figura 1 es un gráfico que ilustra la evolución de la densidad másica de capacidad D (expresada en mAh/g) en función de la relación $R_{e+/e-}$ para diferentes supercondensadores expuestos en el párrafo g) del ejemplo 1.

- 20 La Figura 2 es un gráfico que ilustra la evolución de la densidad másica de capacidad D (expresada en mAh/g) en función de la relación $R_{e+/e-}$ para diferentes supercondensadores expuestos en el párrafo g) del ejemplo 2.

- 25 La Figura 3 es un gráfico que ilustra la evolución de la tensión U (en V) en función de la duración T (en s) para un supercondensador de acuerdo con la invención y un supercondensador no de acuerdo con la invención sometido a regímenes de carga/descarga de acuerdo con lo que se expone en el párrafo g) del ejemplo 1.

- La Figura 4 es un gráfico que ilustra la evolución de la tensión U (en V) en función de la duración T (en s) para un supercondensador de acuerdo con la invención y un supercondensador no de acuerdo con la invención sometido a regímenes de carga/descarga de acuerdo con lo que se expone en el párrafo g) del ejemplo 2.

- 30 La Figura 5 es un gráfico que ilustra la evolución de la intensidad I (en mA) en función del potencial E (en V) para un supercondensador de acuerdo con la invención con un electrolito que comprenda acetonitrilo y una sal de potasio de acuerdo con la parte a) del ejemplo 3.

- 35 La Figura 6 es un gráfico que ilustra la evolución de la intensidad I (en mA) en función del potencial E (en V) para un supercondensador de acuerdo con la invención con un electrolito que comprenda acetonitrilo y una sal de potasio de acuerdo con la parte a) del ejemplo 3.

- 40 La Figura 7 es un gráfico que ilustra un voltamperograma obtenido con un supercondensador híbrido clásico. Las Figuras 8 a 11 son gráficos que ilustran voltamperogramas (I (en mA) en función del potencial E (en V)) para diferentes células del ejemplo 4 (parte a).

La Figura 12 es un gráfico que ilustra un voltamperograma obtenido mediante un ciclo entre 1,5 y 3,2 V (3 ciclos) y mediante un ciclo entre 1,5 y 3,7 V (3 ciclos) con la segunda célula del ejemplo 4 (parte b).

- 45 La Figura 13 es un gráfico que ilustra un voltamperograma obtenido en el marco de la prueba realizada en el ejemplo 5 (parte a).

Exposición detallada de modos de realización particulares

50 Ejemplo comparativo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de diferentes supercondensadores no de acuerdo con la invención cuyos modos de preparación figuran a continuación.

55 a) Realización de un primer supercondensador no de acuerdo con la invención

El primer supercondensador no de acuerdo con la invención se prepara con un electrodo positivo y un electrodo negativo idénticos, es decir, de la misma naturaleza y del mismo gramaje, preparándose dichos electrodos por recubrimiento en un colector de aluminio grabado de 30 μm de grosor de una composición que comprende:

- 60 • el 84 % de carbono activado de referencia YP50F (obtenido por Kuraray Chemicals Co., Japón);
 • el 4 % de caucho de estireno-butadieno (obtenido por BASF, LD417);
 • el 8 % de negro de carbono de referencia superC65 (obtenido por Timcal Co., Suiza);
 • el 4 % de carboximetilcelulosa de masa molecular en masa de 300 000 (obtenido por Aldrich);
 65 siendo los % porcentajes másicos expresados en relación con la masa total del electrodo excepto el colector de corriente,

presentando dichos electrodos un grosor de 158 μm (colector incluido) y una masa de material activo de 21,4 mg.

Los electrodos mencionados anteriormente de un diámetro de 14 mm se montan en una célula botón. El electrolito utilizado es $\text{NaPF}_6(1\text{M})$ en el acetonitrilo y se utiliza con una cantidad suficiente para impregnar el conjunto de la célula botón. El separador utilizado es PDA25[®] (que corresponde a polipropileno) (obtenido por Treofan GmbH, Alemania) de 25 μm de grosor.

El sistema se prueba *a través de* un ciclo galvanostático. Las capacidades volumétrica y gravimétrica se miden, después de 10 ciclos entre 0 V y 2,5 V en un régimen de 0,3 A/g (gramo de electrodos), entre 2,43 V y 1,35 V mediante la aplicación de una regresión lineal en la curva de descarga.

b) Realización de un segundo supercondensador no de acuerdo con la invención

En este modo de realización, el electrolito del modo a) se reemplaza por NaClO_4 1M en el acetonitrilo. Los electrodos tienen un grosor de 135 μm (colector incluido) correspondiente a 15 mg de material activo por electrodo.

c) Realización de un tercer supercondensador no de acuerdo con la invención

En este modo de realización, el electrolito del modo a) se reemplaza por LiPF_6 1M en una mezcla EC/PC/DMC (1/1/1). Los electrodos tienen un grosor de 160 μm (colector incluido) correspondiente a 21,1 mg de material activo por electrodo.

d) Resultados

La tabla siguiente presenta los resultados obtenidos con los modos de realización a) a c) en términos de capacidades máscica y de densidad máscica de los electrodos.

Modos	Capacidad máscica (en F/g)	Densidad de energía máscica (Wh/kg)
a	32	27,1
b	34,4	25,2
c	31,1	26,1

Estos resultados muestran que el cambio de una sal de litio por una sal que contenga sodio no tiene efecto en la capacidad máscica ni en la densidad de energía máscica de supercondensadores probados, lo que podría llevar a pensar que la utilización de una sal que contenga sodio es equivalente a la de una sal de litio en términos de resultados.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de diferentes supercondensadores de potencia de alta densidad de energía de acuerdo con la invención y, a modo comparativo, de supercondensadores no de acuerdo con la invención.

a) Realización de un primer supercondensador de acuerdo con la invención

En un primer tiempo, se procede a la preparación de un electrodo positivo y de un electrodo negativo.

El electrodo positivo se prepara por revestimiento en un colector de aluminio grabado de 30 μm de grosor de una composición que comprende:

- el 84 % de carbono activado de referencia YP50F (obtenido por Kuraray Chemicals Co., Japón);
- el 4 % de caucho de estireno-butadieno (obtenido por BASF, LD417);
- el 8 % de negro de carbono de referencia superC65 (obtenido por Timcal Co., Suiza);
- el 4 % de carboximetilcelulosa de masa molecular en masa de 300 000 (obtenido por Aldrich);

siendo los % porcentajes máscicos expresados en relación con la masa total del electrodo excepto el colector de corriente, presentando este electrodo un grosor de 156 μm (colector incluido) y presentando una masa de material activo de 15,8 mg.

El electrodo negativo se prepara por revestimiento en un colector de aluminio grabado de 30 μm de grosor de una composición que comprende:

- el 91,7% de grafito de referencia KS6 (obtenido por Timcal Co., Suiza);
- el 3,15% de caucho de estireno-butadieno (obtenido por BASF, LD417);
- el 3,15% de negro de carbono de referencia superC65 (obtenido por Timcal Co., Suiza);
- el 2% de carboximetilcelulosa de masa molecular en masa (M_w) de 300 000 (obtenido por Aldrich);

siendo los % porcentajes máscicos expresados en relación con la masa total del electrodo excepto el colector de

corriente,

presentando este electrodo un grosor de 59 μm (colector incluido) y presentando una masa de material activo de 19 mg.

- 5 Los electrodos mencionados anteriormente de un diámetro de 14 mm se montan en una célula botón. El electrolito utilizado es $\text{NaPF}_6(1\text{M})$ en el acetonitrilo y se utiliza con una cantidad suficiente para impregnar el conjunto de la célula botón. El separador utilizado es PDA25[®] (que corresponde a polipropileno) (obtenido por Treofan GmbH, Alemania) de 25 μm de grosor.
- 10 El sistema se prueba *a través de* un ciclo galvanostático. La densidad de energía se mide después de 10 ciclos entre 0 V y 2,5 V en un régimen de 0,1 A/g (gramo de electrodos).

b) Realización de un segundo supercondensador de acuerdo con la invención

- 15 Este segundo supercondensador se realiza de acuerdo con un protocolo similar al expuesto en el párrafo a) anteriormente, salvo que el electrolito se reemplaza por NaClO_4 1M en el acetonitrilo.

c) Realización de un tercer supercondensador de acuerdo con la invención

- 20 Este tercer supercondensador se realiza de acuerdo con un protocolo similar al expuesto en el párrafo a) anteriormente, salvo que el electrolito se reemplaza por NaClO_4 1M en una mezcla de carbonato de etileno/dimetilcarbonato.

d) Realización de un cuarto supercondensador no de acuerdo con la invención

- 25 Este cuarto supercondensador se realiza de acuerdo con un protocolo similar al expuesto en el párrafo a) anteriormente, salvo que el carbono activado se coloca en el electrodo negativo y el grafito en el electrodo positivo.

d) Realización de un quinto supercondensador no de acuerdo con la invención

- 30 Este quinto supercondensador se realiza de acuerdo con un protocolo similar al expuesto en el párrafo a) anteriormente, salvo que el electrolito se reemplaza por LiPF_6 1M en el acetonitrilo.

f) Resultados

- 35 Los ciclos se realizan entre 0 y 2,5 V y se ha procedido, para cada uno de los supercondensadores realizados, a la medición de la energía másica E (expresada en Wh/kg) y de la potencia másica P (expresada en W/kg) a 72 s.

Los resultados obtenidos figuran en la tabla siguiente.

40

	E (en Wh/kg)	P (en W/kg) a 72 s
Primer supercondensador	6,4	180
Segundo supercondensador	4,6	120
Tercer supercondensador	1,03	70
Cuarto supercondensador	0	0
Quinto supercondensador	No medible debido a la corrosión	No medible debido a la corrosión

Se constata que, para los supercondensadores de acuerdo con la invención, se obtienen valores elevados en términos tanto de energía másica como de potencia másica.

- 45 Referente al cuarto supercondensador no de acuerdo con la invención, no ha podido medirse ninguna capacidad, lo que se explica por el hecho de que el sodio solamente puede intercalarse en el electrodo negativo y de que el carbono activado presente al nivel de este electrodo negativo no es apropiado para permitir una intercalación de sodio.
- 50 Referente al quinto supercondensador no de acuerdo con la invención, se observa la formación de una aleación litio-aluminio por el acetonitrilo que conlleva la degradación total del electrodo negativo. Eso prohíbe por lo tanto la utilización combinada de litio, aluminio y acetonitrilo.

g) Comparación de perfiles de tensión entre un supercondensador de la invención y un supercondensador no de acuerdo con la invención.

55

Un supercondensador de acuerdo con el primer supercondensador mencionado anteriormente está sometido a diversos regímenes de carga/descarga (respectivamente, a 0,6 A/g de material activo y 1,25 A/g de material activo), ilustrándose la evolución de la tensión U (en V) en función de la duración T (en s) con las curvas a) y b) de la Figura

3 adjunta.

Un supercondensador no de acuerdo con la invención corresponde al supercondensador del modo a) del ejemplo comparativo 1 salvo que el electrolito se reemplaza por TEABF₄ en el acetonitrilo, estando este supercondensador sometido a un régimen de carga/descarga a 0,6 A/g, ilustrándose la evolución de la tensión U (en V) en función de la duración T (en s) con la curva c) de la Figura 2 adjunta.

Para un régimen de carga idéntica, se ha constatado que la energía másica es el 20 % más elevada en el caso del supercondensador de acuerdo con la invención.

h) Propuesta de maximización de la densidad de energía de los supercondensadores de la invención

Una manera de maximizar la densidad de energía emitida por un supercondensador es equilibrar la densidad de energías de estos dos electrodos. Para hacer esto, es necesario determinar la capacidad de los materiales de electrodo constitutivos de los supercondensadores de la invención.

Un plan de experiencias se ha elaborado para probar los efectos de los diferentes ratios de grosor para el electrodo positivo y para el electrodo negativo de los supercondensadores de acuerdo con la invención y para encontrar particularmente la relación óptima para la obtención de la densidad de energía máxima. Este plan se ha realizado con supercondensadores similares al descrito en a), a saber, particularmente con un electrolito NaPF₆ 1M en el acetonitrilo, salvo que van a hacerse variar respectivamente las relaciones de grosores entre los electrodos positivos y negativos, los contenidos de material activo y las masas de material activo utilizado (siendo los materiales activos respectivamente el carbono activado, denominado a continuación «material activo +» para los electrodos positivos, y grafito, denominado a continuación «material activo -» para los electrodos negativos).

La tabla siguiente reagrupa las características de los supercondensadores probados, siendo las características las siguientes:

- la relación de las masas de materiales activos de los electrodos positivos en el electrodo negativo, titulada R_{e^+/e^-} ,
- el porcentaje másico del material activo+, titulado %mat+;
- el porcentaje másico del material activo-, titulado %mat-;
- la masa total del electrodo positivo, titulada mtot+, expresada en mg;
- la masa total del electrodo negativo, titulada mtot-, expresada en mg;
- la masa total utilizada de material activo positivo, titulada mact+, expresada en mg;
- la masa total utilizada de material activo negativo, titulada mact-, expresada en mg;
- el grosor del electrodo positivo, titulado e+, expresado en μm ;
- el grosor del electrodo negativo, titulado e-, expresado en μm ;

R_{e^+/e^-}	%mat+	%mat-	mtot+	mtot-	mact+	mact-	e+	e-
0,39	81	92,8	15,8	31,1	10,0	25,6	76	80
0,41	81	91,8	18,8	36,1	12,4	30,0	106	121
0,61	81	91,7	15,8	21,3	10,0	16,3	76	49
0,625	81	91,7	15,9	21,0	10,0	16,0	78	45
0,79	81	91,7	18,9	20,7	12,5	15,8	106	44
0,83	84	91,7	22,3	24,3	15,8	19,0	156	69
1,41	81	91,7	36,9	24,3	27,1	19,1	305	68
1,51	81	91,7	32,9	21,1	23,0	15,2	269	48

Al igual que para el supercondensador elaborado en a), los supercondensadores, cuyas características se exponen en la tabla anteriormente, se elaboran en una caja de guantes y se prueban en el ciclo. La primera etapa de formación consiste en realizar un ciclo galvanostático de corriente débil (aquí, 100 μA , por ejemplo de 3 a 6 mA/g, lo que corresponde a una carga/descarga a C/2 aproximadamente para el electrodo negativo).

Las capacidades de las pilas se han medido (Q_{pila}) y, con los valores obtenidos, se han determinado las densidades másicas de capacidad del electrodo positivo y del electrodo negativo (respectivamente Q^+ y Q^-), expresadas en mAh/g, por medio de las fórmulas siguientes:

$$Q^+ = (Q_{\text{pila}}/mtot^+)$$

$$Q^- = (Q_{\text{pila}}/mtot^-)$$

Como destaca del gráfico de la Figura 1 (respectivamente, la curva a) para Q^+ y la curva b) para Q^- para una prueba a 2 mA), la relación R_{e^+/e^-} influye poco en Q^+ . Referente a Q^- , la curva se descompone en un campo lineal, donde Q^- aumenta linealmente en función de R_{e^+/e^-} .

Eso es de acuerdo con la teoría: el electrodo negativo es mucho más capacitativo que el electrodo positivo. El hecho de no intercalar completamente el electrodo negativo permite acceder a un nivel de potencia elevada. Para una relación $\text{Re}^+/e^- = 1$, las capacidades de los dos electrodos son idénticos.

Ejemplo comparativo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de diferentes supercondensadores no de acuerdo con la invención cuyos modos de preparación figuran a continuación.

a) Realización de un primer supercondensador no de acuerdo con la invención

El primer supercondensador no de acuerdo con la invención se prepara con un electrodo positivo y un electrodo negativo idénticos, es decir, de la misma naturaleza y del mismo gramaje, preparándose dichos electrodos por recubrimiento en un colector de aluminio grabado de 30 μm de grosor de una composición que comprende:

- el 84 % de carbono activado de referencia YP50F (obtenido por Kuraray Chemicals Co., Japón);
- el 4 % de caucho de estireno-butadieno (obtenido por BASF, LD417);
- el 8 % de negro de carbono de referencia superC65 (obtenido por Timcal Co., Suiza);
- el 4 % de carboximetilcelulosa de masa molecular en masa de 300 000 (obtenido por Aldrich);

siendo los % porcentajes máxicos expresados en relación con la masa total del electrodo excepto el colector de corriente, presentando dichos electrodos un grosor de 106 μm (colector incluido) y una masa de material activo de 15,9 mg.

Los electrodos mencionados anteriormente de un diámetro de 14 mm se montan en una célula botón. El electrolito utilizado es $\text{KPF}_6(1\text{M})$ en el acetonitrilo y se utiliza con una cantidad suficiente para impregnar el conjunto de la célula botón. El separador utilizado es PDA25[®] (que corresponde a polipropileno) (obtenido por Treofan GmbH, Alemania) de 25 μm de grosor.

El sistema se prueba a través de un ciclo galvanostático. Las capacidades volumétrica y gravimétrica se miden, después de 10 ciclos, entre 0 V y 2,5 V en un régimen de 0,3 A/g (gramo de electrodos), entre 2,43 V y 1,35 V mediante la aplicación de una regresión lineal en la curva de descarga.

b) Realización de un segundo supercondensador no de acuerdo con la invención

En este modo de realización, el electrolito del modo a) se reemplaza por KClO_4 1M en el acetonitrilo. Los electrodos tienen un grosor de 150 μm (colector incluido) correspondiente a 21 mg de material activo por electrodo.

c) Realización de un tercer supercondensador no de acuerdo con la invención

En este modo de realización, el electrolito del modo a) se reemplaza por LiPF_6 1M en una mezcla EC/PC/DMC (1/1/1). Los electrodos tienen un grosor de 160 μm (colector incluido) correspondiente a 21,1 mg de material activo por electrodo.

d) Resultados

La tabla siguiente presenta los resultados obtenidos con los modos de realización a) a c) en términos de capacidades máxica y de densidad máxica de los electrodos.

Modos	Capacidad máxica (en F/g)	Densidad de energía máxica (Wh/kg)
a	26,6	20,3
b	35,3	28,4
c	31,1	26,1

Estos resultados muestran que el cambio de una sal de litio por una sal que contenga sodio no tiene efecto en la capacidad máxica ni en la densidad de energía máxica de supercondensadores probados, lo que podría llevar a pensar que la utilización de una sal que contenga sodio es equivalente a la de una sal de litio en términos de resultados.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de diferentes supercondensadores de potencia de alta densidad de energía de acuerdo con la invención y, a modo comparativo, de supercondensadores no de acuerdo con la invención.

a) Realización de un primer supercondensador de acuerdo con la invención

En un primer tiempo, se procede a la preparación de un electrodo positivo y de un electrodo negativo.

El electrodo positivo se prepara por revestimiento en un colector de aluminio grabado de 30 μm de grosor de una composición que comprende:

- 5 • el 84 % de carbono activado de referencia YP50F (obtenido por Kuraray Chemicals Co., Japón);
 - el 4 % de caucho de estireno-butadieno (obtenido por BASF, LD417);
 - el 8 % de negro de carbono de referencia superC65 (obtenido por Timcal Co., Suiza);
 - el 4 % de carboximetilcelulosa de masa molecular en masa de 300 000 (obtenido por Aldrich);
- 10 siendo los % porcentajes máxicos expresados en relación con la masa total del electrodo excepto el colector de corriente, presentando este electrodo un grosor de 168 μm (colector incluido) y presentando una masa de material activo de 17,8 mg.

15 El electrodo negativo se prepara por revestimiento en un colector de aluminio grabado de 30 μm de grosor de una composición que comprende:

- el 91,7% de grafito de referencia KS6 (obtenido por Timcal Co., Suiza);
 - el 3,15% de caucho de estireno-butadieno (obtenido por BASF, LD417);
 - el 3,15% de negro de carbono de referencia superC65 (obtenido por Timcal Co., Suiza);
 - el 2% de carboximetilcelulosa de masa molecular en masa (M_w) de 300 000 (obtenido por Aldrich);
- 20 siendo los % porcentajes máxicos expresados en relación con la masa total del electrodo excepto el colector de corriente, presentando este electrodo un grosor de 66 μm (colector incluido) y presentando una masa de material activo de 18,9 mg.

25 Los electrodos mencionados anteriormente de un diámetro de 14 mm se montan en una célula botón. El electrolito utilizado es $\text{KPF}_6(1\text{M})$ en el acetonitrilo y se utiliza con una cantidad suficiente para impregnar el conjunto de la célula botón. El separador utilizado es PDA25[®] (que es polipropileno) (obtenido por Treofan GmbH, Alemania) de 25 μm de grosor.

30 El sistema se prueba *a través de* un ciclo galvanostático. La densidad de energía se mide después de 10 ciclos entre 0 V y 2,5 V en un régimen de 0,1 A/g (gramo de electrodos).

b) Realización de un segundo supercondensador de acuerdo con la invención

35 Este segundo supercondensador se realiza de acuerdo con un protocolo similar al expuesto en el párrafo a) anteriormente, salvo que el electrolito se reemplaza por $\text{KPF}_6 1\text{M}$ en una mezcla de carbonato de etileno/dimetilcarbonato.

c) Realización de un tercer supercondensador de acuerdo con la invención

40 Este tercer supercondensador se realiza de acuerdo con un protocolo similar al expuesto en el párrafo a) anteriormente, salvo que el electrolito se reemplaza por $\text{KClO}_4 1\text{M}$ en una mezcla de carbonato de etileno/dimetilcarbonato.

d) Realización de un cuarto supercondensador no de acuerdo con la invención

45 Este cuarto supercondensador se realiza de acuerdo con un protocolo similar al expuesto en el párrafo a) anteriormente, salvo que el carbono activado se coloca en el electrodo negativo y el grafito en el electrodo positivo.

d) Realización de un quinto supercondensador no de acuerdo con la invención

50 Este quinto supercondensador se realiza de acuerdo con un protocolo similar al expuesto en el párrafo a) anteriormente, salvo que el electrolito se reemplaza por $\text{LiPF}_6 1\text{M}$ en acetonitrilo.

f) Resultados

Los ciclos se realizan entre 0 y 2,5 V y se ha procedido, para cada uno de los supercondensadores realizados, a la medición de la energía másica E (expresada en Wh/kg) y de la potencia másica P (expresada en W/kg) a 72 s.

60 Los resultados obtenidos figuran en la tabla siguiente.

	E (en Wh/kg)	P (en W/kg) a 72 s
Primer supercondensador	5,0	250
Segundo supercondensador	1,2	60

Tercer supercondensador	1,4	65
Cuarto supercondensador	0	0
Quinto supercondensador	No medible debido a la corrosión	No medible debido a la corrosión

Se constata que, para los supercondensadores de acuerdo con la invención, se obtienen valores elevados en términos tanto de energía másica como de potencia másica.

5 Referente al cuarto supercondensador no de acuerdo con la invención, no ha podido medirse ninguna capacidad, lo que se explica por el hecho de que el sodio solamente puede intercalarse en el electrodo negativo y de que el carbono activado presente al nivel de este electrodo negativo no es apropiado para permitir una intercalación de sodio.

10 Referente al quinto supercondensador no de acuerdo con la invención, se observa la formación de una aleación litio-aluminio.

Eso prohíbe por lo tanto la utilización combinada de litio, aluminio y acetonitrilo.

15 **g) Comparación de perfiles de tensión entre un supercondensador de la invención y un supercondensador no de acuerdo con la invención**

Un supercondensador de acuerdo con el primer supercondensador mencionado anteriormente está sometido a diversos regímenes de carga/descarga (respectivamente, a 0,6 A/g de material activo, 1,25 A/g de material activo, 20 1,85 A/g de material activo y 3,7 A/g de, material activo), ilustrándose la evolución de la tensión U (en V) en función de la duración T (en s) con curvas a) a d) de la figura 3 adjunta.

Un supercondensador no de acuerdo con la invención corresponde al supercondensador del modo a) del ejemplo comparativo 1 salvo que el electrolito se reemplaza por TEABF₄ 1M en el acetonitrilo, estando este 25 supercondensador sometido a un régimen de carga/descarga a 0,6 A/g, ilustrándose la evolución de la tensión U (en V) en función de la duración T (en s) con la curva c) de la Figura 4 adjunta.

Para un régimen de carga idéntica, se ha constatado que la energía másica es 1,9 veces más elevada en el caso del supercondensador de acuerdo con la invención.

30

h) Propuesta de maximización de la densidad de energía de los supercondensadores de la invención

Una manera de maximizar la densidad de energía emitida por un supercondensador es equilibrar la densidad de energía de estos dos electrodos. Para hacer esto, es necesario determinar la capacidad de los materiales de 35 electrodo constitutivos de los supercondensadores de la invención.

Un plan de experiencias se ha elaborado para probar los efectos de los diferentes ratios de grosor para el electrodo positivo y para el electrodo negativo de los supercondensadores de acuerdo con la invención y para encontrar particularmente la relación óptima para la obtención de la densidad de energía máxima. Este plan se ha realizado 40 con supercondensadores similares al descrito en a), a saber, particularmente con un electrolito KPF₆ 1M en el acetonitrilo, salvo que van a hacerse variar respectivamente las relaciones de grosores entre los electrodos, los contenidos de material activo y las masas de material activo utilizado (siendo los materiales activos respectivamente el carbono activado, denominado a continuación «material activo +», para los electrodos positivos y grafito, denominado a continuación «material activo -» para los electrodos negativos).

45

La tabla siguiente reagrupa las características de los supercondensadores probados, siendo las características las siguientes:

- la relación de las masas de materiales activos de los electrodos positivos en el electrodo positivo, titulada R e⁺/e⁺;
- el porcentaje másico del material activo+, titulado %mat+;
- el porcentaje másico del material activo-, titulado %mat-;
- la masa total del electrodo positivo, titulada mtot+, expresada en mg;
- la masa total del electrodo negativo, titulada mtot-, expresada en mg;
- la masa total utilizada de material activo positivo, titulada mact+, expresada en mg;
- la masa total utilizada de material activo negativo, titulada mact-, expresada en mg;
- el grosor del electrodo positivo, titulado e+, expresado en µm;
- el grosor del electrodo negativo, titulado e-, expresado en µm;

R e ⁺ /e ⁻	%mat+	%mat-	mtot+	mtot-	mact+	mact-	e+	e-
0,54	81	90,8	18,6	28,5	12,2	22,7	108	84
0,78	81	91,7	23,5	27,5	17,2	22,0	157	70

0,94	86	91,7	24,2	24,1	17,8	18,9	168	66
1,02	81	91,7	27,3	24,3	19,3	19,0	125	68
1,41	81	91,7	31,2	20,8	22,4	15,9	250	47
1,68	81	91,7	36,9	21,1	27,1	16,1	305	46

Al igual que para el supercondensador elaborado en a), los supercondensadores, cuyas características se exponen en la tabla anteriormente, se elaboran en una caja de guantes y se prueban en el ciclo. La primera etapa de formación consiste en realizar un ciclo galvanostático de corriente débil (aquí, 100 μA , por ejemplo de 3 a 6 mA/g, lo que corresponde a una carga/descarga a C/2 aproximadamente para el electrodo negativo).

Las capacidades de las pilas se han medido (Q_{pila}) y, con los valores obtenidos, se han determinado las densidades másicas de capacidad del electrodo positivo y del electrodo negativo (respectivamente Q_+ y Q_-), expresadas en mAh/g, por medio de las fórmulas siguientes:

$$Q^+ = (Q_{\text{pila}}/m_{\text{tot}}^+)$$

$$Q^- = (Q_{\text{pila}}/m_{\text{tot}}^-)$$

Como destaca de la Figura 2 (respectivamente, la curva a) para Q^+ y la curva b) para Q^- para una prueba a 2 mA), la relación Re^+/e^- influye poco en Q^+ . Referente a Q^- , la curva se descompone en un campo lineal, donde Q^- aumenta linealmente en función de Re^+/e^- .

Eso es de acuerdo con la teoría: el electrodo negativo es mucho más capacitativo que el electrodo positivo. El hecho de no intercalar completamente el electrodo negativo permite acceder a un nivel de potencia elevada. Para una relación $\text{Re}^+/\text{e}^- = 1$, las capacidades de los 2 electrodos son idénticos.

Ejemplo 3

Este ejemplo contempla demostrar el interés por utilizar, como disolvente, acetonitrilo en los dispositivos de la invención con el fin de conferirle buenos rendimientos, ya sea el electrolito a base de una sal de potasio (parte a) de este ejemplo) o de una sal de sodio (parte b) de este ejemplo).

a) Prueba realizada con un dispositivo de acuerdo con la invención con un electrolito a base de una sal de potasio

En un primer tiempo, se procede a la preparación de un electrodo positivo y de un electrodo negativo.

El electrodo positivo se prepara por revestimiento en un colector de aluminio grabado de 30 μm de grosor de una composición que comprende:

- el 84 % de carbono activado de referencia YP50F (obtenido por Kuraray Chemicals Co., Japón);
- el 4 % de caucho de estireno-butadieno (obtenido por BASF, LD417);
- el 8 % de negro de carbono de referencia superC65 (obtenido por Timcal Co., Suiza);
- el 4 % de carboximetilcelulosa de masa molecular en masa de 300 000 (obtenido por Aldrich);

siendo los % porcentajes másicos expresados en relación con la masa total del electrodo excepto el colector de corriente.

El electrodo negativo se prepara por revestimiento en un colector de aluminio grabado de 30 μm de grosor de una composición que comprende:

- el 94% de grafito de referencia SL6 (obtenido por Timcal Co., Suiza);
- el 2 % de carbono conductor VGCF (abreviatura correspondiente a la terminología anglosajona «Vapor Grown Carbon Fiber»);
- el 2 % de carboximetilcelulosa al 2 % (referencia 7HXF en Aqualon);
- el 2 % de una dispersión al 51 % de un caucho de estireno-butadieno (obtenido por BASF con la marca LD417®),

siendo los % porcentajes másicos expresados en relación con la masa total del electrodo excepto el colector de corriente.

Los electrodos positivo y negativo mencionados anteriormente de una superficie igual a 10,24 cm^2 (por ejemplo, unas dimensiones de 3,2*3,2 cm) se montan en una célula del tipo «Pouch Cell».

El electrolito utilizado es una solución que comprende acetonitrilo que comprende una sal de potasio (KPF_6 1M) y se utiliza de acuerdo con una cantidad suficiente para impregnar el conjunto de la célula. El separador utilizado es un separador de PDA25® (que corresponde a polipropileno (obtenido por Treofan GmbH, Alemania) de 25 μm de grosor.

La célula se estudia mediante voltamperometría cíclica, reportándose los resultados en la Figura 5.

El área bajo el voltamperograma es particularmente importante, lo que certifica una capacidad importante del supercondensador, sabiendo que el área bajo el voltamperograma es proporcional a la capacidad del supercondensador.

b) Prueba realizada con un dispositivo de acuerdo con la invención con un electrolito a base de una sal de potasio

El dispositivo probado en esta parte es similar al ejemplificado en la parte a), salvo que el electrolito, en este caso, es una solución que comprende acetonitrilo y una sal de sodio NaPF_6 (1 M).

El dispositivo se estudia igualmente mediante voltamperometría cíclica, reportándose los resultados en la Figura 6.

Los resultados muestran una tendencia similar a la observada con el dispositivo ejemplificado en la parte a), salvo que el área bajo el voltamperograma obtenido con el dispositivo de la parte a) es más importante que el obtenido con el dispositivo de la parte b).

Ejemplo 4

Este ejemplo contempla demostrar la influencia del equilibrio de los electrodos de los dispositivos de la invención sobre los rendimientos de los mismos (parte a) del ejemplo) y sobre la estabilidad de los mismos (parte b) del ejemplo).

a) Influencia del equilibrio de los electrodos sobre los rendimientos del dispositivo

A modo introductorio, se recuerda, respecto a la Figura 7, que ilustra un voltamperograma obtenido con un supercondensador híbrido, esperándose el comportamiento electroquímico clásico con dicho supercondensador.

En esta Figura, puede constatarse la presencia de dos partes (respectivamente, denominadas parte a y parte b en la Figura), correspondiendo la parte a a la parte denominada «supercapacitativa» y correspondiendo la parte b a la parte denominada «batería» del dispositivo.

Además, siendo la energía final del dispositivo proporcional a la capacidad y al cuadrado del potencial impuesto, puede ser por lo tanto interesante llegar a desplazar el funcionamiento del dispositivo hacia la parte «batería» (que permite acceder a una capacidad máxima) hacia los potenciales más elevados posibles.

Para hacer esto, se han efectuado pruebas con dispositivos similares a los descritos en el párrafo a) del ejemplo 3 (cuya sal del electrolito es una sal de potasio KPF_6) que comprenden electrodos negativos que presentan diferentes gramajes (o masas superficiales), y más específicamente con los dispositivos siguientes:

- una célula, denominada primera célula, equipada con un electrodo negativo de 4 mg/cm^3 y con un electrodo positivo de 8 mg/cm^3 , lo que corresponde a un ratio (electrodo positivo/electrodo negativo) de 2;
- una célula, denominada segunda célula, equipada con un electrodo negativo de 6 mg/cm^3 y con un electrodo positivo de 8 mg/cm^3 , lo que corresponde a un ratio (electrodo positivo/electrodo negativo) de 1,3;
- una célula, denominada tercera célula, equipada con un electrodo negativo de 9 mg/cm^3 y con un electrodo positivo de 8 mg/cm^3 , lo que corresponde a un ratio (electrodo positivo/electrodo negativo) de 0,88; y
- una célula, denominada cuarta célula, equipada con un electrodo negativo de 13 y con un electrodo positivo de 8 mg/cm^3 , lo que corresponde a un ratio (electrodo positivo/electrodo negativo) de 0,61.

Estas diferentes células están sometidas a pruebas de voltamperometría cíclica (de $0,5 \rightarrow 3,2$ a $0,5 \rightarrow 4\text{V}$), reportándose los resultados respectivamente en las Figuras 8 a 11 para las primera a cuarta células.

Para la primera célula (Figura 8), a partir del primer ciclo (de $0,5$ a $2,2 \text{ V}$), puede constatarse la presencia de un pico que muestre que ya estamos en la parte «batería».

Por el contrario, para la cuarta célula (Figura 11), el primer ciclo (de $0,5$ a $2,2 \text{ V}$) presenta una forma rectangular específica a la parte «supercapacitativa», apareciendo solamente la parte «batería», en cuanto a ella, durante el ciclo que va de $0,5$ a 3V , siendo una ganancia de aproximadamente 1 V en relación con la primera célula.

Las segunda y tercera células siguen la misma tendencia.

Estas pruebas muestran que puede desplazarse fácilmente, con los dispositivos de acuerdo con la invención, hacia la parte «batería» gracias a un sobregamaje del electrodo negativo en relación con el electrodo positivo.

b) Influencia del equilibrio y de los terminales de ciclo sobre la estabilidad del sistema

En esta parte, se ha estudiado la influencia del equilibrio de los electrodos de los dispositivos de la invención sobre la estabilidad de los mismos.

Para hacer esto, se han efectuado pruebas con dispositivos similares a los descritos en el párrafo a) del ejemplo 3 (cuya sal del electrolito es una sal de potasio KPF_6) que comprenden electrodos negativos que presentan diferentes gramajes (o masas superficiales), y más específicamente con los dispositivos siguientes:

- una célula, denominada primera célula, equipada con un electrodo negativo de 4 mg/cm^3 y con un electrodo positivo de 8 mg/cm^3 , lo que corresponde a un ratio (electrodo positivo/electrodo negativo) de 2; y
- una célula, denominada segunda célula, equipada con un electrodo negativo de 13 mg/cm^3 y con un electrodo positivo de 8 mg/cm^3 , lo que corresponde a un ratio (electrodo positivo/electrodo negativo) de 0,61.

Las células mencionadas anteriormente se han probado mediante un ciclo galvanostático de 1,5 a 3,7 V durante 1000 ciclos a 20 mA.

Se constata que el hecho de aplicar un sobregamaje tiene una influencia sobre la estabilidad del dispositivo (materializándose, particularmente, mediante una pérdida de capacidades en el ciclo 1000 en relación con el ciclo 1 superior al 40 % para la segunda célula, aunque es superior al 60 % para la primera célula.

A fin de mejorar más la estabilidad, se ha probado el hecho de disminuir el terminal superior de funcionamiento del dispositivo, pasando de 3,7 a 3,2 V.

Se ha constatado que, para un electrodo negativo con gramaje en 13 mg/cm^2 , si se cicla hasta 3,2 V, no hay ninguna pérdida de corriente durante los tres ciclos (aunque ya se ha constatado una pérdida durante el ciclo hasta 3,7 V), como certifica la Figura 12 que ilustra un voltamperograma obtenido mediante un ciclo entre 1,5 y 3,2 V (3 ciclos) y mediante un ciclo entre 1,5 y 3,7 V (3 ciclos) con la segunda célula.

Haciendo funcionar un ciclo galvanoestático en 1000 ciclos entre 1,5 y 3,2 V, se ha constatado una pérdida de capacidades inferior a 10 %, lo que puede revelarse interesante para numerosas aplicaciones.

Ejemplo 5

Este ejemplo contempla demostrar el aspecto de la seguridad de los dispositivos de la invención en comparación con sistemas de almacenamiento a base de litio, particularmente vinculado a los hechos siguientes:

- la posibilidad de descarga completa de los dispositivos de la invención (parte a);
- la posibilidad de liberarse de una capa de pasivación (parte b);
- la posibilidad de liberarse del sobredimensionado del electrodo negativo en relación con el electrodo positivo (parte c);
- la posibilidad de disolver del potasio sólido en el acetonitrilo.

El dispositivo de la invención probado es el de la parte a) de ejemplo 3.

a) Posibilidad de descarga completa de los dispositivos de la invención

En el caso de un sistema de almacenamiento a base de litio, no es posible descargar completamente el sistema, lo que implica que existe energía abordada en el sistema y por lo tanto un riesgo potencial vinculado a la seguridad.

En el caso del dispositivo de la invención probado, a fin de garantizar que es posible descargar por completo el dispositivo, se ha procedido a tres ciclos de 0,5 a 3,2 V y después a tres ciclos de 0 a 3,2 V.

Como lo certifica la Figura 13, que ilustra el voltamperograma de la prueba mencionada anteriormente, el hecho de descargar el dispositivo por completo no tiene ninguna influencia sobre los rendimientos del mismo, en este sentido el dispositivo presenta la misma capacidad durante los ciclos siguientes.

Además, un estudio «post mortem» del dispositivo, es decir, después de la apertura del mismo y la observación visual de estos diferentes elementos, ha permitido constatar que ninguno de los elementos ha sufrido degradación tras la descarga completa del mismo.

En conclusión, la posibilidad de descargar por completo el sistema representa una ventaja no despreciable, por ejemplo, en el caso en el que se necesite intervenir directamente en el dispositivo.

b) Posibilidad de liberarse de una capa de pasivación

En el caso de un sistema a base de litio, uno de los problemas de seguridad está vinculado a la obligación de formar una capa de pasivación en el electrodo negativo. La solución generalmente puesta en marcha consiste en aplicar una hoja de litio complementaria para saturar el sistema en iones de litio, cuya mayoría se consume durante los

primeros ciclos. Esta puesta en marcha plantea problemas de seguridad y un sobre coste importante.

En el caso de los dispositivos de la invención, no es necesario pasar por la formación de una capa de pasivación, lo que presenta una ventaja del punto de vista de la seguridad.

5

c) Posibilidad de liberar del sobredimensionado del electrodo negativo en relación con el electrodo positivo

En el caso de un sistema a base de litio, con el fin de liberarse del depósito eventual de litio metálico en la superficie del electrodo negativo, es útil sobredimensionar el electrodo negativo.

10

En el caso de los dispositivos de la invención, se ha efectuado una prueba en el sobredimensionado del electrodo negativo (35*35 mm en lugar de 32*32 mm para el electrodo positivo). Esta prueba no ha mostrado ninguna diferencia en términos de rendimientos, lo que constituye también otra ventaja de los dispositivos de la invención.

15

d) Posibilidad de disolver del potasio sólido en el acetonitrilo

La utilización del acetonitrilo presenta una ventaja determinada, en el sentido de que permite, debido al carácter del potasio en el mismo, liberarse del peligro vinculado al depósito de potasio sólido en la superficie del electrodo.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo del tipo supercondensador híbrido comprende al menos una célula que comprende:
 - un electrodo positivo poroso que comprende carbono activado;
 - 5 - un electrodo negativo que comprende un material carbonado apto para intercalar un elemento alcalino distinto al litio, siendo este material carbonado diferente del carbono activado utilizado en el electrodo positivo; y
 - un electrolito no acuoso que comprende una sal elegida entre las sales de al menos un metal alcalino distinto al litio.
- 10 2. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual las sales de metal alcalino distinto al litio se eligen entre las sales de sodio, las sales de potasio, las sales de rubidio, las sales de cesio y las mezclas de las mismas.
3. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el material carbonado apto para intercalar un elemento alcalino distinto al litio es un material carbonado del tipo grafitico.
- 15 4. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el electrodo positivo y el electrodo negativo comprenden al menos un aglutinante orgánico elegido entre aglutinantes poliméricos.
5. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el electrodo positivo comprende, además, un aditivo carbonado conductor de electricidad distinto al del carbono activado, elegido entre los negros de carbono, los negros de acetileno, un grafito, los nanotubos de carbono, las fibras de carbono y las mezclas de los mismos o en el cual el electrodo negativo comprende, además, un aditivo carbonado conductor de electricidad distinto al material carbonado apto para intercalar definido en la reivindicación 1, elegido entre los negros de carbono, los negros de acetileno, grafito, los nanotubos de carbono, las fibras de carbono y las mezclas de los mismos.
- 20 6. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la sal de sodio se elige entre NaClO_4 , NaBF_4 , NaPF_6 , la bis(trifluorometanesulfonil)imida de sodio, la bis(fluorosulfonil)imida de sodio, el bis(oxalato)borato de sodio, NaSCN , NaSbF_6 , NaAsF_6 , NaAlCl_4 , NaSiF_6 , NaSO_3CF_3 y las mezclas de los mismos.
- 30 7. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la sal de potasio se elige entre KClO_4 , KBF_4 , KPF_6 , la bis(trifluorometanesulfonil)imida de potasio, la bis(fluorosulfonil)imida de potasio, el bis(oxalato)borato de potasio, KSCN , KSbF_6 , KAsF_6 , KAlCl_4 , KSiF_6 , KSO_3CF_3 y las mezclas de los mismos.
- 35 8. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la o las sales presentes en el electrolito están en disolución en al menos un disolvente orgánico.
9. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual el o los disolventes orgánicos se eligen entre los disolventes nitrilos, los disolventes carbonatos, los disolventes lactonas, los disolventes sulfonas, los disolventes lactamas, los disolventes amidas, los disolventes cetonas, los disolventes nitroalcanos, los disolventes aminas, los disolventes sulfóxidos, los disolventes ésteres, los disolventes éteres lineales, los disolventes éteres cíclicos, los disolventes oxazolidonas y las mezclas de los mismos.
- 40 10. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1 a 6, en el cual, cuando el electrolito comprende al menos una sal de sodio, comprende al menos una sal de sodio elegida entre NaClO_4 , NaPF_6 , NaBF_4 y las mezclas de las mismas, en disolución en al menos un disolvente elegido entre el carbonato de propileno, el carbonato de etileno, el dietilcarbonato, el dimetilcarbonato, el dimetoxietano, el acetonitrilo, la γ -butirolactona, la dimetilformamida y las mezclas de los mismos.
- 45 11. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 10, en el cual, cuando el electrolito comprende al menos una sal de sodio, comprende, como sal de sodio, NaClO_4 , NaPF_6 o NaBF_4 en disolución en un disolvente o una mezcla de disolventes que es:
 - carbonato de propileno solo;
 - una mezcla de carbonato de etileno/dietilcarbonato 1:1;
 - 55 - una mezcla de carbonato de etileno/dimetilcarbonato 1:1;
 - una mezcla de dimetoxietano/carbonato de propileno 1:2;
 - acetonitrilo solo;
 - γ -butirolactona sola; o
 - dimetilformamida sola.
- 60 12. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual, cuando el electrolito comprende al menos una sal de potasio, comprende al menos una sal de potasio elegida entre KClO_4 , KPF_6 , KBF_4 y las mezclas de las mismas, en disolución en al menos un disolvente elegido entre los disolventes carbonatos, los disolventes éteres lineales, los disolventes nitrilos, los disolventes lactonas, los disolventes amidas y las mezclas de los mismos.
- 65

13. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 12, en el cual, cuando el electrolito comprende al menos una sal de potasio, comprende, como sal de potasio, KClO_4 , KPF_6 o KBF_4 en disolución en un disolvente o una mezcla de disolventes que es:

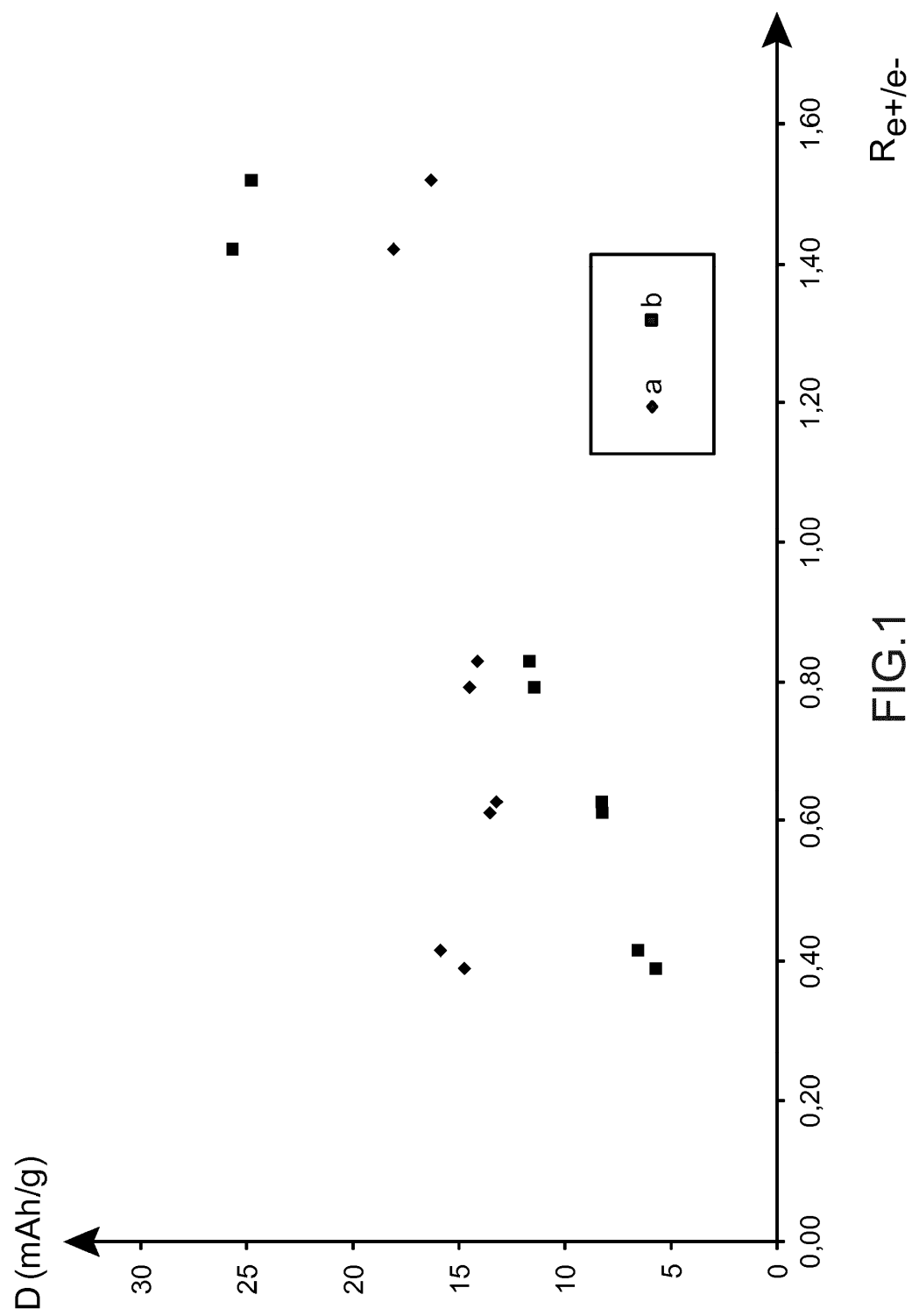
- carbonato de propileno solo;
- una mezcla de carbonato de etileno/dietilcarbonato 1:1;
- una mezcla de carbonato de etileno/dimetilcarbonato 1:1;
- una mezcla de dimetoxietano/carbonato de propileno 1:2;
- acetonitrilo solo;
- γ -butirolactona sola; o
- dimetilformamida sola.

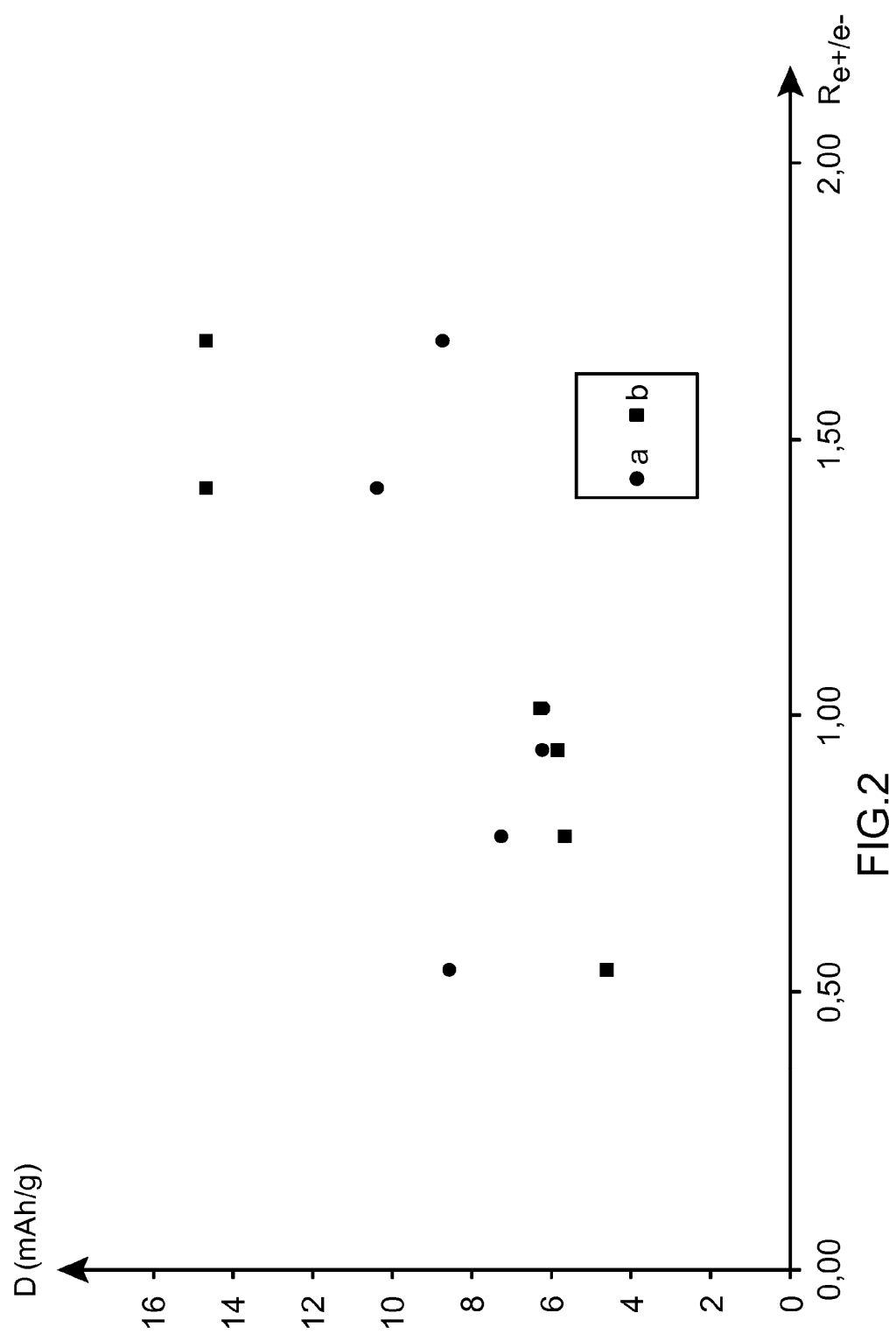
14. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13 en el cual el disolvente orgánico es acetonitrilo.

15. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el cual dicho electrodo negativo y dicho electrodo positivo están asociados, cada uno, a un colector de corriente conductor de electricidad.

16. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 15, en el cual el colector de corriente conductor de electricidad es de aluminio.

17. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 15, en el cual el colector de corriente conductor de electricidad es de cobre, el electrolito no contiene acetonitrilo.





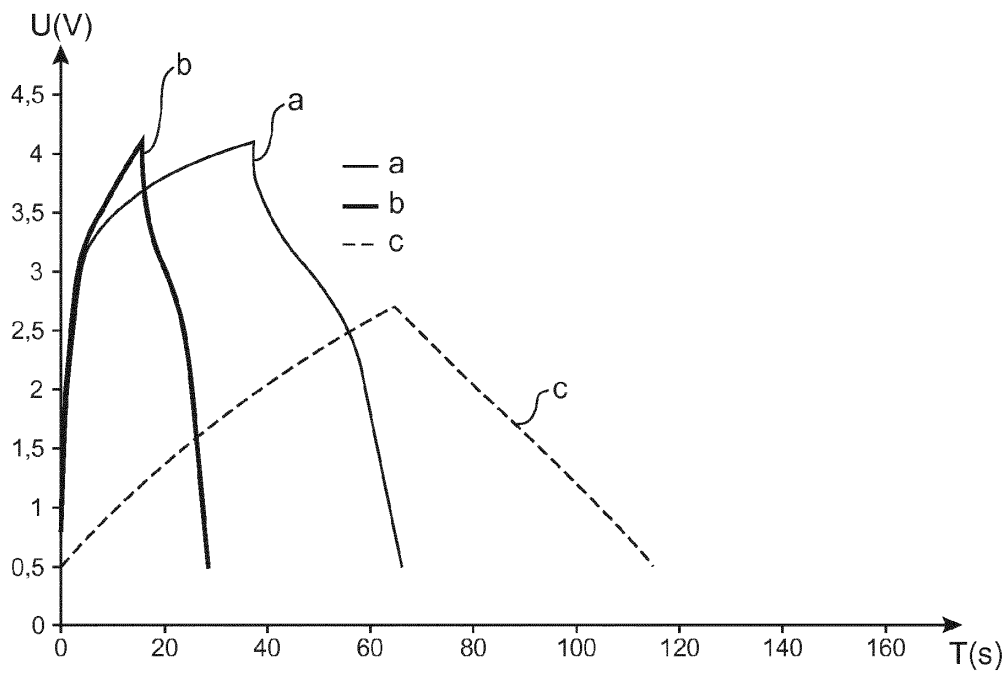


FIG.3

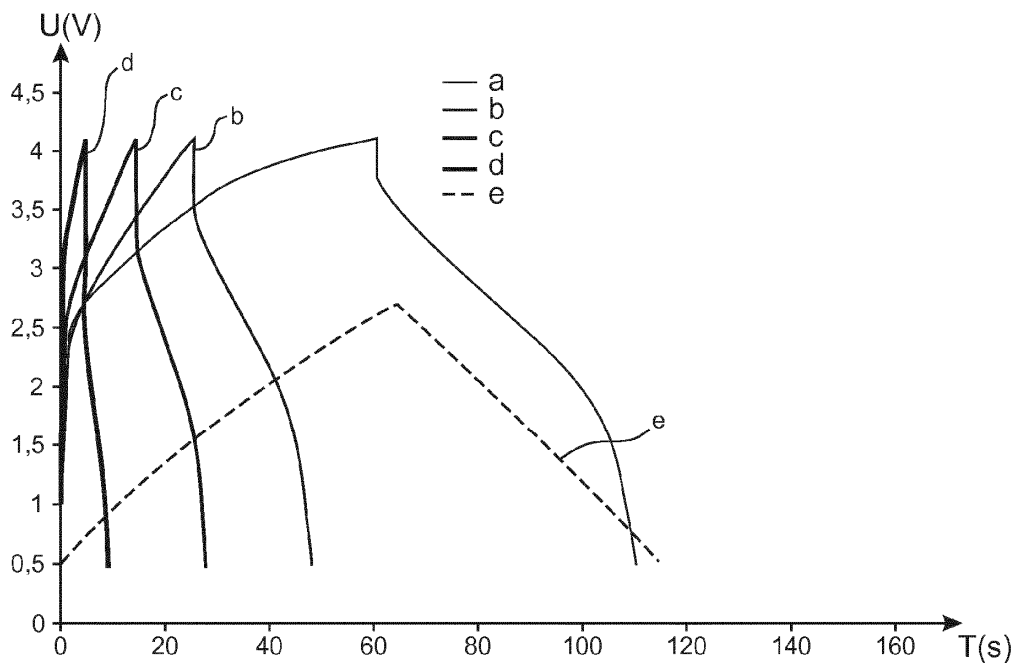
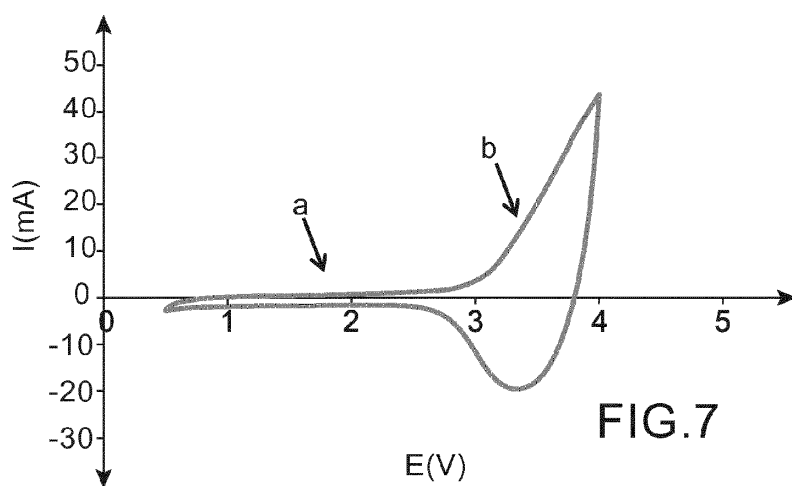
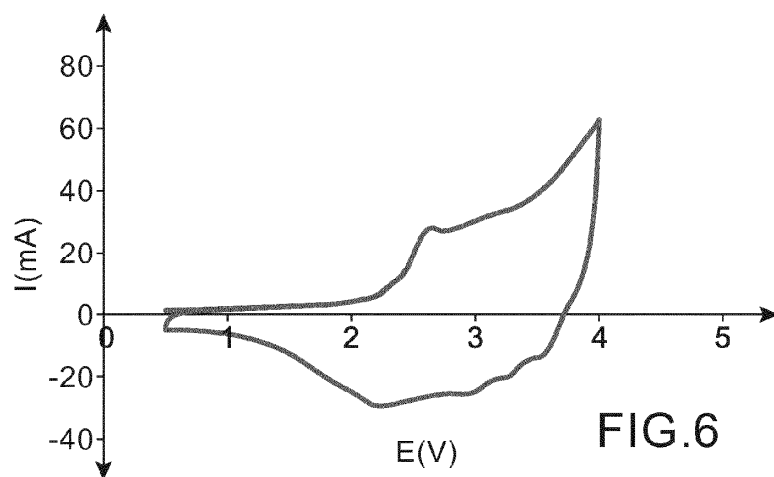
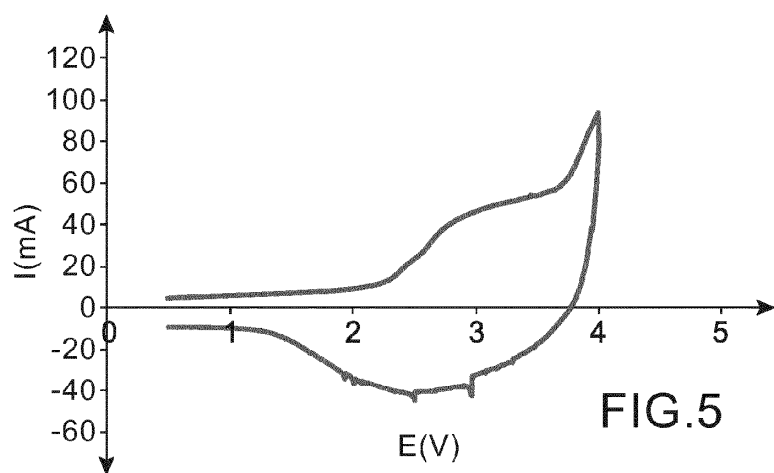


FIG.4



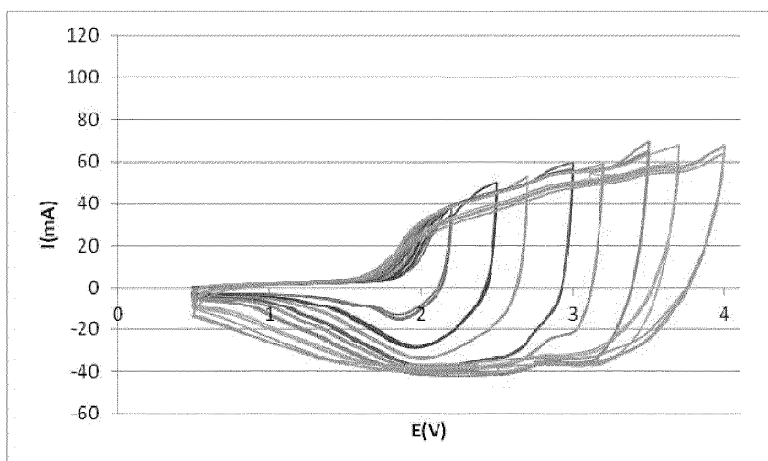


FIG. 8

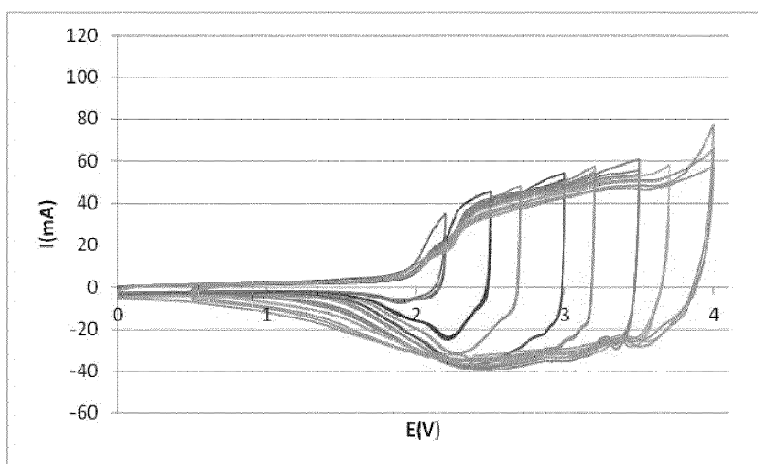


FIG. 9

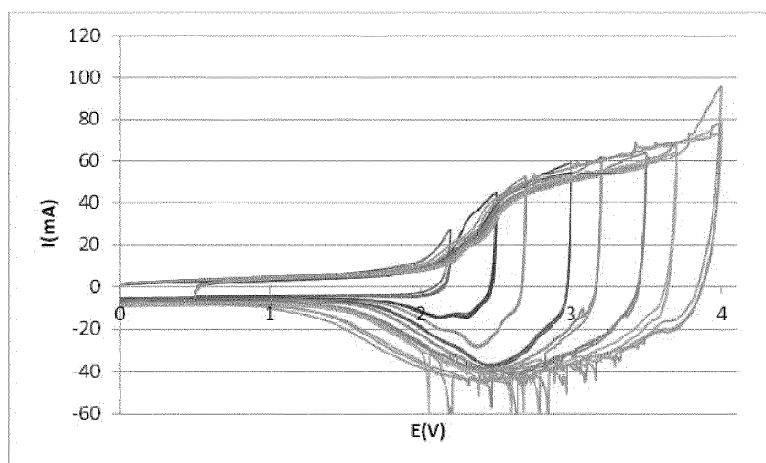


FIG. 10

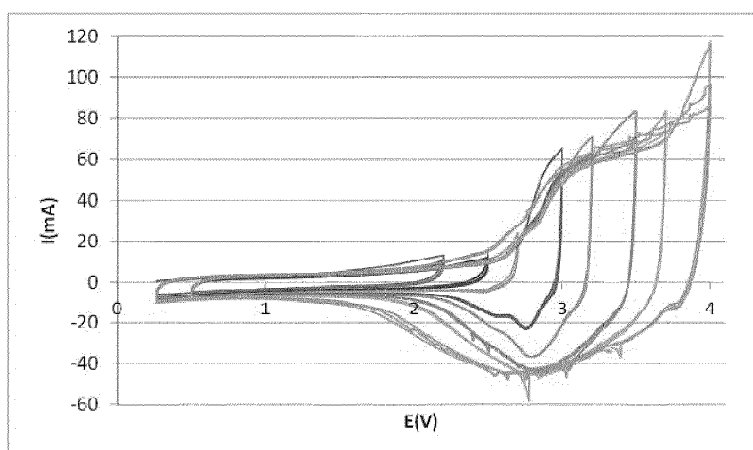


FIG.11

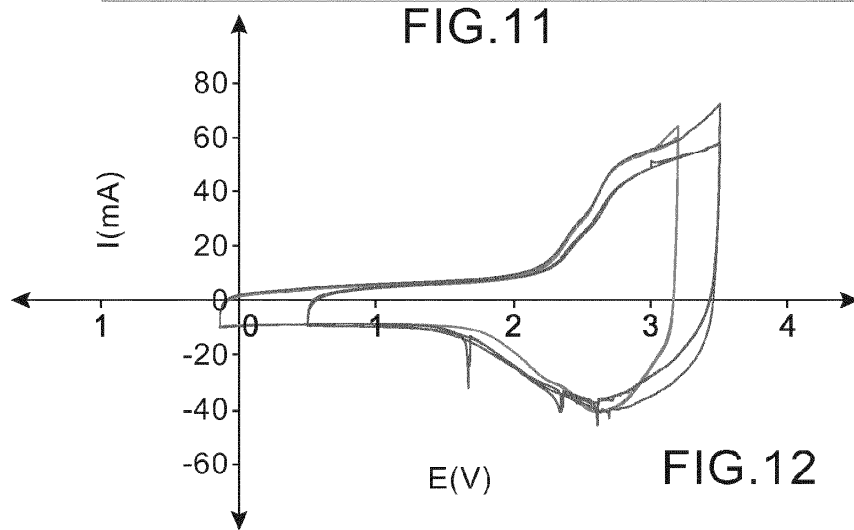


FIG.12

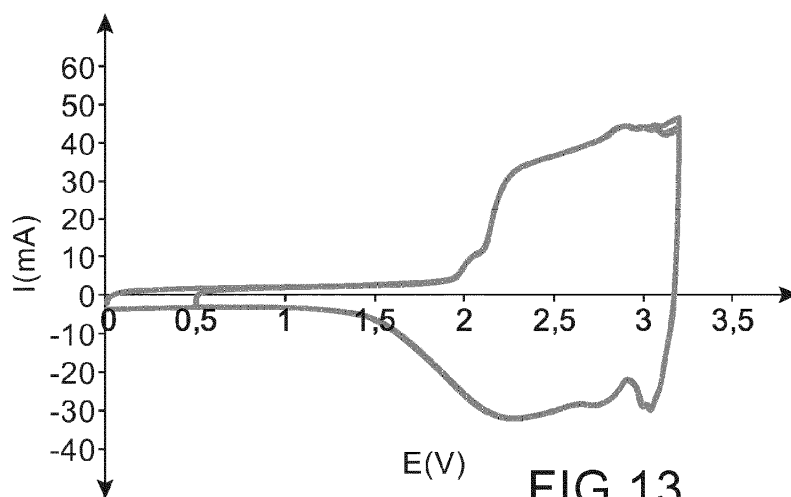


FIG.13