

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 472**

21 Número de solicitud: 201031300

51 Int. Cl.:

H01G 9/155 (2006.01)

H01G 9/042 (2006.01)

H01G 9/022 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **31.08.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **28.03.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
28.03.2012

71 Solicitante/s:
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS (CSIC)
C/ SERRANO, 117
28006 MADRID, ES**

72 Inventor/es:
**ROLDAN LUNA, SILVIA;
RUIZ RUIZ, VANESA;
GRANDA FERREIRA, MARCOS;
MENÉNDEZ LOPEZ, ROSA;
BLANCO RODRÍGUEZ, CLARA;
SANTAMARÍA RAMÍREZ, RICARDO y
VILLAR MASETTO, TERE ISABEL**

74 Agente/Representante:
Pons Ariño, Ángel

54 Título: **SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS CON ELECTROLITOS REDOX.**

57 Resumen:

Sistemas electroquímicos con electrolitos redox.

La presente invención se refiere a un sistema electroquímico cuyo electrolito comprende al menos un aditivo redox capaz de formar parte de un par redox reversible. Además, la invención se refiere a los usos de dicho sistema electroquímico para el almacenamiento de energía.

ES 2 377 472 A1

DESCRIPCIÓN

SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS CON ELECTROLITOS REDOX

La presente invención se refiere a un sistema electroquímico cuyo electrolito comprende al menos un aditivo redox capaz de formar parte de un par redox reversible. Además, la invención se refiere al uso del sistema electroquímico para el almacenamiento de energía.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Hoy en día es cada vez más necesario el desarrollo de equipos portátiles que sean capaces de suministrar energía eléctrica de calidad, siendo necesario suministrar una alta densidad de potencia y, a la vez, una alta densidad de energía. Estos sistemas encuentran sus principales aplicaciones en lo que se ha dado en llamar electrónica de consumo, que incluye equipos de telecomunicaciones, ordenadores portátiles, cámaras de video o fotografía, etc. No menos importante es su futura aplicación en vehículos eléctricos, donde la exigencia de alta densidad de energía y potencia se maximiza. En la actualidad, las baterías de ión-litio son las preferidas cuando priman los requerimientos de energía, pero son los supercondensadores comerciales los que consiguen trabajar mejor cuando se demandan sistemas pulsantes con alta densidad de potencia (US 6,671,166 B1 o US 6,762,926 B1).

En ocasiones ambos sistemas se pueden combinar, normalmente montados en paralelo, lo que implica la obtención tanto de energía como de potencia (US 6,252,762 B1), pero con un elevado coste económico, tanto por los componentes en sí, como por la electrónica necesaria para que estos sistemas operen de forma coordinada y eficiente. Además, el sistema se torna más voluminoso y pesado, lo que penaliza gravemente su utilización en dispositivos portátiles.

Los sistemas electroquímicos para el almacenamiento de energía eléctrica requieren de alta densidad de potencia y de alta densidad de energía, siendo difícil encontrar sistemas que conjuguen ambas propiedades. Los supercondensadores almacenan su energía en la doble capa eléctrica,

mientras que las baterías tienen electrodos que participan de reacciones redox, las cuales normalmente suponen una degradación de estos con el ciclado.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un sistema donde se conjuga un
5 supercondensador con un sistema redox que permanece disuelto en el
electrolito, aportando energía sin alterar la naturaleza de los electrodos, lo que
redunda en una larga vida del conjunto. A su vez la invención proporciona el
uso de dicho sistema electroquímico para el almacenamiento de energía.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un sistema
10 electroquímico que comprende dos electrodos, un separador y un electrolito
líquido, donde dicho electrolito comprende al menos un aditivo redox capaz de
formar parte de un par redox reversible.

El intercambio de electrones se produce sobre la superficie de los electrodos,
pero tanto la fase reducida como la oxidada permanecen en disolución. La
15 reacción redox del sistema electroquímico de la presente invención es
altamente reversible. Además, como los electrodos no participan directamente
en la reacción, esta puede repetirse entre 10 y 100 veces más que en las
baterías Este aditivo redox transforma el supercondensador clásico en una
fuente de almacenamiento de energía que multiplica varias veces la capacidad
20 del condensador original.

En una realización preferida el aditivo redox se selecciona de entre orgánico,
inorgánico, una sal compleja o cualquiera de sus combinaciones.

En una realización más preferida el aditivo orgánico se selecciona de entre
riboflavina, hidroquinona, azul de metileno, o cualquiera de sus combinaciones.

25 En otra realización más preferida el aditivo inorgánico se selecciona de entre
SnCl₄, sales de yodo, sales de hierro, o cualquiera de sus combinaciones.

Preferiblemente los electrodos son iguales o diferentes y compuestos por al menos un material de carbono. Y más preferiblemente el material de carbono son nanotubos de carbono o un carbón activado.

5 Por “carbón activado” en la presente invención se entiende aquel derivado del carbón de gran microporosidad y por tanto con un área superficial mayor de los 500 m² /g.

10 Por “nanotubos de carbono” en la presente invención se entiende aquellos materiales formados únicamente por carbono, donde la unidad básica es un plano grafitico enrollado que forma un cilindro, formando unos tubos cuyo diámetro es del orden de algunos nanometros.

En una realización preferida el electrodo tiene un área superficial específica entre 50 y 3000 m²/g.

15 Los dos electrodos, preferiblemente de un material de carbono de alta superficie específica, están depositados sobre un colector de corriente y separados por una sustancia permeable a los iones, pero aislante de la corriente eléctrica. En el sistema electroquímico de la presente invención los electrodos deben tener la capacidad de aportar sitios activos donde tenga lugar la transferencia de electrones con el aditivo redox que se ha añadido al electrolito. No deben existir reacciones secundarias significativas entre estos
20 dos componentes de la celda electroquímica.

Los electrodos se preparan de forma convencional, tal y como se hace para otros tipos de supercondensadores o baterías, pudiéndolos someter a post-tratamientos que mejoren su interacción con el electrolito y con el aditivo que éste lleva añadido.

25 El electrolito puede ser cualquiera de los conocidos en el estado de la técnica para los supercondensadores, inorgánicos, orgánicos o incluso líquidos iónicos, siempre que en ellos se pueda disolver un compuesto con capacidad de sufrir una reacción redox reversible sobre los electrodos. En general, los electrolitos son líquidos de baja viscosidad y que presentan una alta conductividad en un

margen amplio de temperatura. También se les exige a dichos electrolitos ser estables en la ventana de potencial de trabajo y ser compatibles con los materiales utilizados en los electrodos. Los electrolitos están compuestos de un disolvente y una sal, con capacidad esta última de disociarse en sus iones
5 constituyentes y formar, tras polarizar los electrodos, la doble capa eléctrica. En el caso de esta invención, se les debe exigir también ser compatibles con el aditivo redox que forma parte del electrolito, y que será el que participe en las reacciones de oxidación-reducción.

En una realización preferida el electrolito se selecciona de entre un medio
10 básico, un medio ácido o neutro, pudiendo ser dichos medios tanto inorgánicos como orgánicos. Como ejemplos de dichos electrolitos se citan, pero sin carácter limitante, el KOH, H₂SO₄ y NaCl.

El sistema electroquímico de la presente invención supone un importante avance en el desarrollo tanto de equipos móviles como estacionarios, ya que
15 combina en un solo equipo las ventajas de las baterías y de los supercondensadores, constituyéndose en un equipo económico, ligero y que conjuga alta densidad de potencia y energía. Los electrodos y el resto de los componentes de la celda electroquímica son de fabricación sencilla, los habituales en un supercondensador, conocidos por cualquier experto en la
20 materia.

Otro aspecto de la presenta invención se refiere al uso del sistema electroquímico de la invención para el almacenamiento de energía, preferiblemente como supercondensador o batería.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus
25 variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la
30 presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Se muestra el resultado comparativo del funcionamiento de la invención con electrodos preparados a partir de nanotubos de carbono, uno empleando como electrolito medio básico de KOH 1 M y otro utilizando como aditivo redox riboflavina en una concentración del 0,048 M.

Fig. 2. Se muestra el resultado comparativo del funcionamiento de la invención con electrodos preparados a partir de un carbón activado químicamente, uno empleando como electrolito ácido sulfúrico y otro utilizando el par redox Sn(II)/Sn(IV) como aditivo redox en ácido sulfúrico.

Fig. 3. Se muestra el resultado comparativo del funcionamiento de la invención con electrodos preparados a partir de un carbón activado químicamente, en un electrolito de ácido sulfúrico 1 M y otro empleando ácido sulfúrico aditivado con hidroquinona 0,37 M.

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que ponen de manifiesto la efectividad del sistema electroquímico como supercondensadores, comparando el resultado empleando en cada sistema electroquímico un electrolito con aditivo redox y ese mismo electrolito sin aditivo redox. Las medidas se realizaron en celdas swagelok cargando y descargando la celda entre 0-1 V, siempre a intensidad constante en cada experimento. Se realizaron diferentes experimentos a diferentes intensidades de carga/descarga, variando esta de 1 a 100 mA/cm². Los electrodos fueron discos de 0,5 mm de espesor y 12 mm de diámetro.

Ejemplo 1

Se montaron dos celdas swagelok, una con aditivo redox y otra sin el aditivo. En ambas celdas, o sistemas electroquímicos que actúan como supercondensadores, se introdujeron electrodos preparados a partir de nanotubos de carbono con una superficie específica de unos 200 m²/g, y como

electrolito un medio básico de KOH 1 M, en una de las celdas se añadió como aditivo redox al electrolito riboflavina en una concentración de 0,048 M. Posteriormente dichas celdas se conectaron a un potencióstato/galvanostato, y se realizaron los ensayos de carga/descarga descritos anteriormente. De esta forma se comparan las capacidades específicas en función de la intensidad de los dos sistemas electroquímicos, representándose gráficamente estos resultados en la Figura 1.

En el caso de un supercondensador clásico, sin aditivo redox, la capacidad es muy baja, de hasta 17 F/g. En comparación, el mismo sistema electroquímico con riboflavina añadida presenta un incremento de capacidad específica de hasta 70 F/g a bajas intensidades.

Ejemplo 2

Al igual que en el ejemplo 1, se montaron dos celdas swagelok, una con aditivo redox y otra sin el aditivo. En ambas celdas se introdujeron electrodos preparados a partir de carbón activado con una superficie específica de 1500 m²/g, y como electrolito un medio de H₂SO₄ 1 M. En una de las celdas se añadió como aditivo redox al electrolito SnCl₄ en una concentración del 0,5 M. Posteriormente dichas celdas se conectan al potencióstato/galvanostato, y se realizaron los ensayos de carga/descarga descritos anteriormente. De esta forma se comparan las capacidades específicas en función de la intensidad de los dos sistemas electroquímicos, representándose gráficamente los resultados en la Figura 2.

En el caso de un supercondensador clásico, sin aditivo redox, la capacidad es baja, de hasta 200 F/g, mientras que en el sistema electroquímico con SnCl₄ añadido presenta un incremento de capacidad específica de hasta 640 F/g a bajas intensidades.

Ejemplo 3

Al igual que en el ejemplo 2, se montaron dos celdas swagelok una con aditivo redox y otra sin el aditivo. En ambas celdas, se introdujeron electrodos

preparados a partir de carbón activado con una superficie específica de 1500 m²/g, y como electrolito un medio de H₂SO₄ 1 M. En una de las celdas se añadió como aditivo redox al electrolito hidroquinona en una concentración del 0,37 M. Posteriormente dichas celdas se conectaron al
5 potencióstato/galvanostato, y se realizaron los ensayos de carga/descarga descritos anteriormente. De esta forma se compararon las capacidades específicas en función de la intensidad de los dos sistemas electroquímicos, representándose gráficamente los resultados en la Figura 3.

En el caso de un supercondensador clásico, sin aditivo redox, la capacidad es
10 baja, de hasta 300 F/g. Y en comparación el mismo sistema electroquímico con hidroquinona añadida presenta un incremento de capacidad específica de hasta 900 F/g a bajas intensidades.

REIVINDICACIONES

1. Sistema electroquímico que comprende dos electrodos, un separador y un electrolito líquido, donde dicho electrolito comprende al menos un aditivo redox capaz de formar parte de un par redox reversible.
- 5 2. Sistema electroquímico según la reivindicación 1, donde el aditivo redox se selecciona de entre orgánico, inorgánico, sal compleja o cualquiera de sus combinaciones.
3. Sistema electroquímico según la reivindicación 2, donde el aditivo orgánico se selecciona de entre riboflavina, hidroquinona, azul de metileno, o
10 cualquiera de sus combinaciones.
4. Sistema electroquímico según la reivindicación 2, donde el aditivo inorgánico se selecciona de entre sales de estaño, yodo, hierro o cualquiera de sus combinaciones.
5. Sistema electroquímico según cualquiera de las reivindicación 1 a 4, donde
15 los electrodos son iguales o diferentes y compuestos por al menos un material de carbono.
6. Sistema electroquímico según la reivindicación 5, donde el material de carbono son nanotubos de carbono o un carbón activado.
7. Sistema electroquímico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
20 donde los electrodos tienen un área superficial específica de entre 50 y 3000 m²/g.
8. Sistema electroquímico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el electrolito se selecciona de entre medio ácido, básico o neutro.
9. Uso del sistema electroquímico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a
25 8, para el almacenamiento de energía.

10. Uso según la reivindicación 9, para el almacenamiento de energía como supercondensador o batería.

Fig. 1

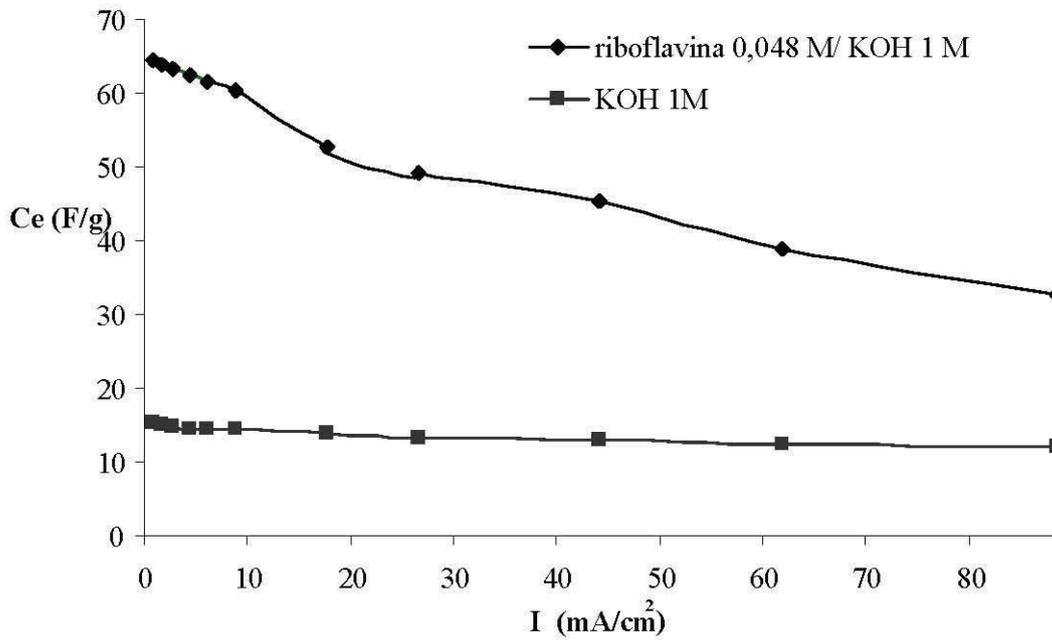


Fig. 2

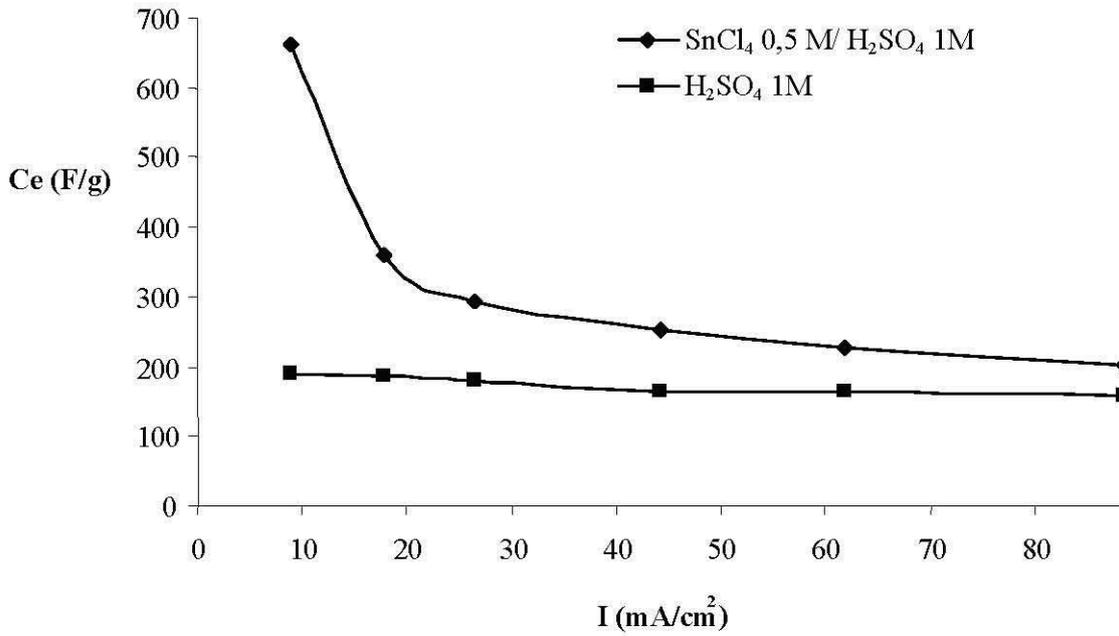
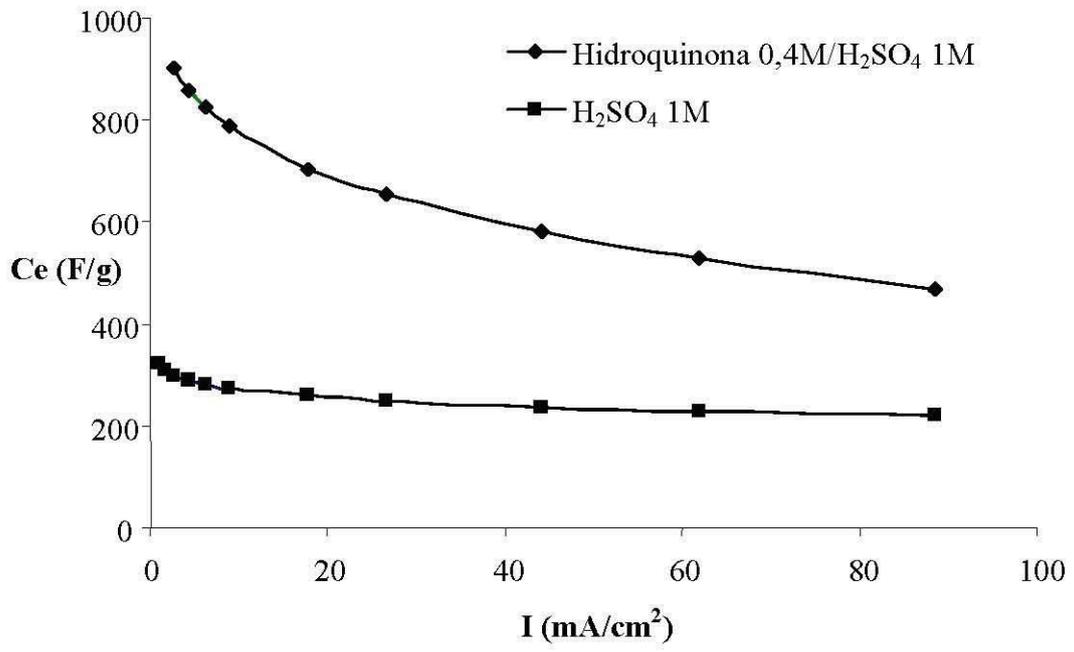


Fig. 3





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201031300

②② Fecha de presentación de la solicitud: 31.08.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	GRZEGORZ LOTA, ELZBIETA FRACKOWIAK. "Striking capacitance of carbon/iodide interface" Electrochemistry Communications 01-11-2008 [online] Vol.11 páginas 87-90; apartados 1-2.	1-10
A	OBRADOVIC, M.D. ET AL " A comparative study of the electrochemical properties of carbon nanotubes and carbon black" Journal of Electroanalytical Chemistry. 07-07-2009 [online] Vol.634 páginas 22-30; apartados 1-2.	1,2,4-6,8
A	US 6356432 B1 (DANEL ET AL.) 12/03/2002, páginas 37 - 50; columna 2, columna 3, líneas 12 - 25.	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
16.11.2011

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

H01G9/155 (2006.01)

H01G9/042 (2006.01)

H01G9/022 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01G

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 16.11.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-10	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-10	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	GRZEGORZ LOTA, ELZBIETA FRACKOWIAK. Electrochemistry Communications 01-11-2008 [online] Vol.11 páginas 87-90.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un sistema electroquímico que comprende dos electrodos, un separador y un electrolito líquido que contiene un aditivo redox capaz de formar un par redox reversible.

En el documento D01 se estudia la capacitancia de la interfase carbon/yoduro en supercondensadores. Dicho documento describe sistemas electrolíticos que comprenden electrodos de carbón activado, con un área superficial específica 835m²/g y 2522m²/g, un separador y distintos electrolitos (en medio ácido, básico o neutro) a los que se adicionan distintos pares redox dependiendo de la polaridad del electrodo, por ejemplo quinona/hidroquinona para electrodos de polaridad positiva en medio ácido, amonio cuaternario para electrodos de polaridad negativa en medio alcalino o una sal de yodo en medio neutro (apartados 1-2).

Así por tanto se considera que las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-10 son conocidas del documento D01.

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)