

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 905**

51 Int. Cl.:

H01G 9/058 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2007 E 07870364 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2012 EP 2092539**

54 Título: **Condensador electroquímico con dos electrodos de carbono de naturaleza diferente en medio acuoso**

30 Prioridad:

30.11.2006 FR 0610483

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

12.03.2013

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) (50.0%)
3, RUE MICHEL-ANGE
75016 PARIS, FR y
UNIVERSITE D'ORLEANS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BEGIN, FRANÇOIS;
KHOMENKO, VOLODYMYR y
RAYMUNDO-PINERO, ENCARNACION**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 397 905 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

Condensador electroquímico con dos electrodos de carbono de naturaleza diferente en medio acuoso.

5 La presente invención se refiere a un condensador electroquímico que comprende dos electrodos de carbono y un electrolito acuoso situado en la interfaz de los dos electrodos, así como a un procedimiento de fabricación del condensador.

10 Un condensador electroquímico es en la presente memoria un dispositivo que permite almacenar la energía eléctrica que procede de la separación de especies cargadas y/o de reacciones de oxidorreducción.

Es conocido utilizar unos condensadores electroquímicos de doble capa en los que las especies cargadas se separan en la interfaz electrodo/electrolito. La energía eléctrica se almacena así en forma electrostática por separación de cargas.

15 Así, la patente US nº 2.800.616 describe un condensador que comprende dos electrodos idénticos de carbono poroso y un electrolito inorgánico acuoso tal como una disolución de cloruro de amonio (NH₄Cl) o una disolución de ácido sulfúrico (H₂SO₄).

20 También es conocido utilizar unos condensadores de doble capa que comprenden unos electrodos de carbono activado. Así, la patente US nº 3.288.641 describe un condensador de doble capa que comprende dos electrodos de carbono activado tratado mediante unos metales o unos halogenuros metálicos. La patente US nº 4.313.084 da a conocer dos electrodos que comprenden una misma pasta formada por carbono activado mezclado con ácido sulfúrico. Por último, la patente US nº 4.562.511 describe un condensador del cual un electrodo es un carbono activado y el otro electrodo está constituido por metal conductor

25 El documento US-A-4.251.568 describe un elemento de almacenamiento de energía que comprende unos electrodos a base de carbono tratados con el ácido nítrico.

30 El electrolito empleado en este tipo de condensador es acuoso u orgánico. El electrolito acuoso conduce a una densidad de energía bastante baja ya que la tensión de funcionamiento máxima es de aproximadamente 0,6 a 0,7 V.

En efecto, la densidad de energía (E) es proporcional a la capacitancia (C) y al cuadrado de la tensión de funcionamiento (U) como lo muestra la fórmula general siguiente:

35

$$E = \frac{1}{2} * C * U^2$$

40 La tensión de funcionamiento máxima con un electrolito de tipo orgánico es en general aproximadamente 2,3 a 2,4 V. Así, se prefieren habitualmente los electrolitos orgánicos para obtener una mejor densidad de energía.

La potencia suministrada (P) por el condensador es proporcional al cuadrado de la tensión (U) pero inversamente proporcional a la resistencia serie (R_s), como lo muestra la fórmula siguiente:

45

$$P = \frac{U^2}{4 * R_s}$$

La resistencia serie (R_s) corresponde a la suma de todas las resistencias impuestas por los elementos que constituyen el condensador, de los cuales en particular, el electrolito. Ahora bien, los electrolitos acuosos tienen una conductividad más elevada que la de los electrolitos orgánicos. A título de ejemplo, la conductividad de una disolución 1M de H₂SO₄ es de aproximadamente 0,02 s.cm⁻¹, y la de una disolución orgánica de aproximadamente 1 s.cm⁻¹. La contribución de la resistencia serie implica por lo tanto una potencia suministrada en general más importante en presencia de electrolito acuoso que en presencia del electrolito orgánico.

50 En consecuencia, los condensadores electroquímicos no presentan al mismo tiempo una potencia suministrada importante y una densidad de energía importante.

55 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un condensador electroquímico de capacidad y de tensión de funcionamiento elevadas en medio acuoso, generando así una densidad de energía y una potencia suministrada más importantes.

60 Para ello, según un primer aspecto, la invención tiene por objeto un condensador electroquímico que comprende un primer electrodo y un segundo electrodo que comprenden cada uno carbono y un electrolito acuoso situado en la interfaz de los dos electrodos, caracterizado por que la superficie del carbono del primer electrodo presenta un índice

atómico de funcionalización multiplicado por un factor igual a por lo menos 2 con respecto al índice atómico de funcionalización de la superficie del carbono del segundo electrodo.

5 Una superficie de carbono se denomina "funcionalizada" cuando esta superficie presenta unos heteroátomos unidos a uno o varios átomos de carbono. Los heteroátomos son en la presente memoria unos átomos que pertenecen a la familia de los calcógenos o pnictógenos, en particular O, N, S o P. Según un modo de realización preferido, la superficie del carbono está funcionalizada por unas funciones oxigenadas, nitrogenadas, azufradas y/o fosforadas.

10 El índice atómico de funcionalización está determinado en la presente memoria por la suma de los índices atómicos de los heteroátomos unidos a uno o varios átomos de carbono y presentes en la superficie del carbono.

15 Según un modo de realización preferido, la superficie del carbono del primer electrodo comprende por lo menos dos veces más funciones oxigenadas que la superficie del carbono del segundo electrodo. Una función oxigenada corresponde en la presente memoria a un átomo de oxígeno unido a un enlace simple con uno o dos átomos de carbono, que forma por ejemplo unas funciones fenólicas o eteradas, en un enlace doble con un átomo de carbono que forma por ejemplo unas funciones quinónicas, o al mismo tiempo en unos enlaces dobles y simples que forman por ejemplo unas funciones carboxílicas o lactónicas.

20 Preferentemente, la masa en carbonos de los dos electrodos es sustancialmente idéntica.

En funcionamiento, el condensador está unido o bien a una fuente de corriente, que permite la carga del condensador, o bien a un sistema al que debe distribuir las cargas almacenadas, que permite la descarga del condensador.

25 Durante la carga, el primer electrodo que comprende un índice atómico de funcionalización más importante está conectado entonces al borne positivo de la fuente de corriente y este electrodo se denomina por lo tanto "electrodo positivo". El segundo electrodo está conectado al borne negativo y se denomina "electrodo negativo". Durante la descarga, el condensador está conectado al sistema alimentado al que distribuye una corriente eléctrica.

30 En primer lugar, el condensador según la invención presenta una mayor capacidad que la de los condensadores simétricos que comprenden dos electrodos idénticos de carbono.

35 En efecto, se producen dos fenómenos de naturaleza diferente a nivel de cada electrodo durante el funcionamiento en carga y/o en descarga del condensador que permite aumentar la capacidad del condensador según la invención. La capacidad del condensador está así comprendida entre 180 y 320 F.g⁻¹ (gramo de material carbonado de los electrodos).

40 Durante la carga, los iones presentes en el electrolito están fijados de manera electroestática a la superficie de cada electrodo como es el caso de los condensadores simétricos de doble capa. Sin embargo, se produce otro fenómeno además de este fenómeno electroestático. En efecto, los dos electrodos están también implicados en unas reacciones pseudo-farádicas de naturaleza diferente. Esta contribución se conoce bajo el nombre de pseudo-capacidad. Las reacciones pseudo-farádicas se producen en intervalos de potenciales diferentes. A título de ejemplo, durante la carga a pH = 0, las reacciones de oxidorreducción se producen a nivel del segundo electrodo a aproximadamente -0,9 V vs Hg/Hg₂SO₄ mientras que a nivel del primer electrodo, se producen a aproximadamente 45 -0,1 V vs Hg/Hg₂SO₄. A título de ejemplo, las reacciones de oxidorreducción que se desarrollan a nivel del polo positivo del condensador son susceptibles de hacer intervenir los pares quinona/hidroquinona para las funciones oxigenadas y los pares de funciones C=NH/CH-NH₂ y C-NHOH/C-NH₂ para las funciones nitrogenadas, mientras que a nivel del polo negativo, las reacciones de oxidorreducción hacen intervenir la descomposición del agua y la sorción del hidrógeno que nace en el carbono.

50 Durante la descarga, las reacciones de oxidorreducción que se producen son las reacciones inversas de las que se desarrollan durante la carga.

55 En segundo lugar, la tensión de funcionamiento del condensador electroquímico según la invención es superior a la del condensador simétrico. En efecto, el índice atómico de funcionalización mayor de la superficie del carbono sobre el primer electrodo permite alcanzar unos potenciales positivos más importantes, en particular superiores a aproximadamente -0,6 V vs Hg/Hg₂SO₄, durante la carga. El potencial del segundo electrodo alcanza, por ejemplo, hasta -1,2 V vs Hg/Hg₂SO₄ sin liberación de hidrógeno, durante la carga.

60 El condensador según la invención que comprende un electrolito acuoso presenta así una tensión máxima de funcionamiento de aproximadamente 1,8 V.

65 Así, el condensador de acuerdo con la invención presenta una densidad de energía máxima igual a aproximadamente 30 W.h.kg⁻¹ (kilogramo de material carbonado de los dos electrodos) y una potencia suministrada máxima igual a aproximadamente 37,5 kW.kg⁻¹ (kilogramo de material carbonado de los dos electrodos). Los condensadores del estado de la técnica no permiten alcanzar dichos valores para el par densidad de energía-

potencia suministrada.

5 Según un modo de realización, el electrolito acuoso se selecciona de entre los electrolitos acuosos utilizados habitualmente en la técnica. En particular, el electrolito acuoso es una disolución acuosa básica o ácida, preferentemente una disolución acuosa que comprende ácido sulfúrico.

El contenido en ácido sulfúrico de la disolución acuosa está comprendido preferentemente entre 0,5 y 6 mol.l⁻¹, en particular es igual a aproximadamente 1 mol.l⁻¹.

10 La presencia de electrolito acuoso en el condensador según la invención procura una potencia suministrada más importante y una resistencia más baja que si el electrolito fuera orgánico. Además, siendo importante la tensión de funcionamiento del condensador según la invención, la potencia y la energía suministradas por el condensador según la invención son más importantes que las de los condensadores habituales que comprenden un electrolito acuoso.

15 La utilización de una disolución acuosa presenta otras ventajas. La utilización de una disolución acuosa es así menos costosa que una disolución que comprende un disolvente orgánico. Además, la utilización de una disolución acuosa es menos exigente durante la realización del condensador según la invención. En particular, los condensadores que utilizan unos electrolitos orgánicos deben ser fabricados bajo atmósfera exenta de vapor de agua. Por otra parte, los electrolitos orgánicos adolecen del inconveniente de descomponerse con emisión de gases nocivos y explosivos, tales como el metano, el etano, el dióxígeno, el dihidrógeno, el monóxido de carbono y el dióxido de carbono, durante la carga y/o la descarga del condensador, lo cual no es el caso de los electrolitos acuosos.

20 Los electrodos comprenden cada uno carbono. Según un modo de realización preferido, el primer electrodo y/o el segundo electrodo comprenden carbono activado.

El carbono bruto, es decir que no ha sufrido ningún tratamiento oxidante o reductor, está seleccionado por ejemplo de entre los carbonos activados SUPER 50[®] de la compañía Norit y Maxsorb[®] de la compañía Kansai.

30 El carbono, activado o no, es un material relativamente barato y permite disminuir ventajosamente los costes de fabricación de los electrodos.

35 Los carbonos brutos, activados o no, contienen en general un contenido en átomos de oxígeno inferior o igual a 15%. Los carbonos brutos, activados o no, contienen en general menos de 2% de átomos de nitrógeno, de azufre y/o de fósforo. En el caso del carbono activado bruto Norit, el carbono comprende aproximadamente 4,6% de átomos de oxígeno.

Preferentemente, el carbono activado bruto de tipo Norit es el material bruto del primer electrodo.

40 Si la superficie del carbono bruto, activado o no, no está bastante funcionalizada, no es posible permitir aumentar al mismo tiempo la capacidad y la ventana de tensión de funcionamiento del condensador. Para eso, el carbono bruto sufre un tratamiento denominado "fuertemente oxidante" que aumenta así la funcionalización, en particular el número de funciones tales como las funciones oxigenadas, nitrogenadas, azufradas y/o fosforadas dentro del material.

45 Así, según un modo de realización, el carbono utilizado en el primer electrodo, activado o no, está tratado mediante una disolución ácida oxidante, en particular una disolución de ácido nítrico al 30%. Después de este tratamiento, el índice atómico de funcionalización de la superficie del carbono está multiplicado por lo menos por 3 con respecto al de la superficie del carbono bruto.

50 Según otro modo de realización, un carbono intrínsecamente rico en heteroátomos, por ejemplo en oxígeno o en nitrógeno, se utiliza como material bruto del primer electrodo. Se cita a título de ejemplo de carbono bruto obtenido por carbonización de biopolímeros procedentes de algas marinas descrito en la publicación Raymundo-Piñero E., Leroux F., Béguin F., A High-Performance Carbon for Supercapacitor Obtained by Carbonization of a Seaweed Biopolymer, Adv. Mat. 2006, 18, 1877-1882.

60 Durante la carga, las funciones oxigenadas de superficie del carbono del primer electrodo intervienen en procesos redox. El carbono activado funcionalizado se puede utilizar en el primer electrodo en la medida en la que el potencial de destrucción de su textura porosa por oxidación electroquímica aumenta de aproximadamente 0,3 a 0,4 V.

65 Según un modo de realización, durante la carga, el hidrógeno procedente de la reducción del agua sobre el segundo electrodo está absorbido en cantidad importante en los microporos del carbono. En particular, durante la carga, gracias a la fuerte sobretensión sobre el segundo electrodo de carbono, activado o no, el potencial de este electrodo está desplazado hacia valores más bajos que 0,62 V vs Hg/HgSO₄ a pH=0 sin liberación de dihidrógeno.

Según un modo de realización, el volumen en masa de los microporos de diámetro inferior o igual a 0,7 nm del carbono, activado o no, de uno de los electrodos es superior al del otro electrodo, en particular el volumen en masa de los microporos inferior o igual a 0,7 nm del carbono, activado o no, del segundo electrodo es superior al del carbono, activado o no, del primer electrodo.

5 A título de ejemplo, el volumen en masa de los microporos de diámetro inferior o igual a 0,7 nm está comprendido entre 0,1 y 1,2 cm³.g⁻¹, preferentemente entre 0,6 cm³.g⁻¹ y 0,8 cm³.g⁻¹, mejor aún entre 0,61 y 0,67 cm³.g⁻¹ para el carbono, activado o no, del segundo electrodo. El volumen en masa de los microporos de diámetro inferior o igual a 10 0,7 nm está comprendido entre 0,1 y 1,2 cm³.g⁻¹, preferentemente entre 0,2 cm³.g⁻¹ y 0,55 cm³.g⁻¹, mejor aún entre 0,49 y 0,50 cm³.g⁻¹ para el carbono, activado o no, del primer electrodo. El volumen de los microporos de diámetro inferior o igual a 0,7 nm se obtiene mediante el tratamiento Dubinin-Radushkevitch de los isoterms de adsorción de CO₂.

15 La superficie específica BET del carbono del segundo electrodo, determinada a partir de los isoterms de adsorción de dinitrógeno a 77 K, está comprendida preferentemente entre 50 m².g⁻¹ y 3600 m².g⁻¹, en particular entre 3450 m².g⁻¹ y 3570 m².g⁻¹, por ejemplo igual a aproximadamente 3490 m².g⁻¹. La superficie específica del carbono del primer electrodo está preferentemente comprendida entre 50 m².g⁻¹ y 3600 m².g⁻¹, por ejemplo aproximadamente igual a 824 m².g⁻¹.

20 Según un modo de realización preferido, el carbono bruto, activado o no, del segundo electrodo sufre un ligero tratamiento oxidante o reductor. Este tratamiento permite aumentar la capacidad del segundo electrodo. A título de ejemplo, en un primer modo de realización, el carbono bruto, activado o no, está ligeramente oxidado por el agua oxigenada al 20% aproximadamente o, en un segundo modo de realización, ligeramente reducido por un tratamiento 25 térmico alrededor de 700°C bajo dihidrógeno. Después del ligero tratamiento oxidante, la relación entre los índices atómicos de oxígeno del carbono, activado o no, del segundo electrodo y el carbono bruto, activado o no, es inferior a 1,5, incluso inferior o igual a 1,32. Después del tratamiento reductor, la relación entre los índices atómicos de oxígeno del carbono, activado o no, del segundo electrodo y el carbono bruto, activado o no, es inferior o igual a 0,06.

30 Según un modo de realización preferido, el condensador electroquímico comprende además un separador dispuesto en el electrolito entre el primer y el segundo electrodos. Preferentemente, el separador es una membrana. Por ejemplo, el separador es un papel de microfibras de vidrio de aproximadamente 0,18 mm de grosor comercializado por Fischer Bioblock, Francia.

35 Según un segundo aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un condensador electroquímico de acuerdo con la invención que comprende una etapa en la que el carbono del primer electrodo está oxidado por una disolución ácida, en particular una disolución acuosa de ácido nítrico.

Según un modo de realización, el carbono es un carbono activado.

40 Según un modo de realización, el carbono, activado o no, está sometido a un tratamiento fuertemente oxidante, en particular por una disolución de ácido nítrico al 30% aproximadamente. Después de este tratamiento, el índice atómico de funcionalización está multiplicado por lo menos por 3. En particular, el porcentaje atómico de 45 funcionalización en oxígeno está multiplicado por lo menos por 3.

Según un modo de realización preferido, el procedimiento comprende además una etapa en la que el carbono, activado o no, del segundo electrodo sufre un tratamiento oxidante diferente del tratamiento aplicado al carbono, activado o no, del primer electrodo. Después de un ligero tratamiento oxidante, la relación entre los índices atómicos de funcionalización de la superficie del carbono, activado o no, del segundo electrodo y el carbono bruto, activado o 50 no, es inferior o igual a 1,5, incluso inferior o igual a 1,32.

Como variante, según otro modo de realización preferido, el procedimiento comprende una etapa en la que el carbono, activado o no, del segundo electrodo sufre un tratamiento reductor. Después del tratamiento reductor, la relación entre los índices atómicos de funcionalización de la superficie del carbono, activado o no, del segundo 55 electrodo y el carbono bruto, activado o no, es inferior o igual a 0,06.

Según un tercer aspecto, la invención tiene por objeto la utilización de uno o varios condensadores electroquímicos según la invención u obtenido(s) según el procedimiento según la invención como fuente de energía eléctrica en un sistema electrónico portátil, en un automóvil, en un tranvía, en un tren, en un avión y/o en un sistema estacionario tal como los grupos electrógenos. 60

Según un modo de realización, los condensadores según la invención están dispuestos en serie.

Según un cuarto aspecto, la invención se refiere a un sistema electrónico portátil, un automóvil, un sistema de transporte ferroviario tal como un tranvía o un tren, un avión y un sistema estacionario tal como los grupos 65 electrógenos que comprenden independientemente cada uno, uno o varios condensadores de acuerdo con la

invención u obtenido(s) según el procedimiento de acuerdo con la invención.

De manera ventajosa, el o los condensadores electroquímicos según la invención se pueden asociar con por lo menos una batería o una pila de combustible, o un motor térmico, gracias a su gran potencia y su gran densidad de energía.

El condensador según la invención presenta la ventaja de tener unos ciclos de carga/descarga rápidos. A título de ejemplo, para una corriente en masa de $1\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$, con una disolución a $1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ de ácido sulfúrico, un ciclo de carga/descarga dura aproximadamente 280 s. Además, el condensador de la presente invención tiene una vida útil importante. A título de ejemplo, después de 10000 ciclos, la pérdida de capacidad se estabiliza al 15%.

Según un quinto aspecto, la invención se refiere a un circuito eléctrico que comprende, preferentemente durante la carga, por lo menos un condensador según la invención u obtenido(s) según el procedimiento según la invención, y una fuente de corriente conectada a los bornes del condensador de manera que el primer electrodo está unido al borne positivo de la fuente y el segundo electrodo está conectado al borne negativo. Durante la descarga, el condensador está conectado a un sistema para alimentar con energía eléctrica.

La invención se ilustrará más con la lectura de los ejemplos no limitativos siguientes.

- la figura 1 es un esquema de un condensador de acuerdo con la invención durante la carga.
- la figura 2 es un esquema que representa la doble capa electroquímica.
- la figura 3 es un gráfico que representa la capacidad de descarga de un condensador AB de acuerdo con la invención en función del número de ciclos de carga/descarga.
- la figura 4 es un gráfico que representa dos voltamogramas cíclicos de carbono activado A y de carbono activado A oxidado obtenidos en una célula de tres electrodos.
- la figura 5 es un gráfico que representa unos voltamogramas cíclicos del carbono activado B obtenidos en una célula de tres electrodos.
- la figura 6 es un gráfico que representa un voltamograma de un condensador de acuerdo con la invención.

La figura 1 representa un condensador de acuerdo con la invención durante la carga. Este condensador 1 se denomina en lo sucesivo AB. Este condensador comprende:

- un primer electrodo 2 en carbono activado A que ha sufrido un tratamiento fuertemente oxidante descrito a continuación, y
- un segundo electrodo 3 en carbono activado B que ha sufrido un ligero tratamiento oxidante descrito a continuación.

Estos dos electrodos 2 y 3 están dispuestos enfrentados y separados por un espacio lleno de un electrolito 4 formado por una disolución acuosa de ácido sulfúrico a $1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Un separador poroso 5 de papel de microfibras de vidrio de 0,18 mm de grosor, comercializado por la compañía Fischer Bioblock, está dispuesto en el electrolito 4 entre los dos electrodos 2 y 3, y separado del espacio que contiene el electrolito 4 en dos compartimentos.

Durante la carga, el primer electrodo 2 está conectado al polo positivo de una fuente de corriente 6 por medio de un hilo conductor 7. El segundo electrodo 3 está conectado al polo negativo de la fuente 6 por medio de otro hilo conductor 8. El almacenamiento de las cargas se efectúa mediante dos procesos. El primer proceso, mostrado en la figura 2, corresponde al fenómeno de separación de cargas por vía electrostática. La figura 2 muestra específicamente el primer electrodo 2 conectado al borne positivo de la fuente 6. Durante el paso de la corriente, una capa 9 que comprende los aniones 11 se forma en el electrolito 4 en la interfaz con la superficie polarizada positivamente del electrodo 2. Una segunda capa 10 se forma sobre esta primera capa 9 en el electrolito 4. La segunda capa 10 comprende unos cationes 12 solvatados mediante el disolvente 13 del electrolito. Estos cationes 12 migran así hacia el electrodo negativo 3 polarizado negativamente. Paralelamente a este fenómeno de almacenamiento de cargas, unas reacciones de oxidorreducción tienen también lugar a nivel de la interfaz de cada electrodo 2 y 3 haciendo intervenir en general los grupos quinona/hidroquinona para las funciones oxigenadas y los pares de funciones $\text{C}=\text{NH}/\text{CH}-\text{NH}_2$ y $\text{C}-\text{NHOH}/\text{C}-\text{NH}_2$ para las funciones nitrogenadas.

El carbono activado A bruto es por ejemplo carbono activado SUPER 50[®] de la compañía Norit.

Se le aplica un tratamiento fuertemente oxidante sobre su superficie destinada a entrar en contacto con el electrolito

4. Consiste en mezclar 1 g de carbono activado con 20 ml de HNO³ al 30% durante 1 hora a 80°C. Se obtiene así el carbono activado A oxidado. Después, el carbono activado A oxidado se lava con el agua destilada y después se seca a 120°C durante 12 horas. Se obtiene entonces aproximadamente 1 g del carbono activado A oxidado.

5 El carbono activado B bruto es por ejemplo un carbono activado Maxsorb[®] de la compañía Kansai.

Se le aplica un ligero tratamiento oxidante sobre su superficie destinada a entrar en contacto con el electrolito 4. Consiste en mezclar 1 g de carbono activado con 40 ml de H₂O a 20% a temperatura ambiente durante 1 hora. Después, el carbono obtenido se lava con agua destilada y después se seca a 120°C durante 12 horas. Se ha obtenido aproximadamente 1 g de carbono activado B ligeramente oxidado.

En una variante, el carbono B sufre, en lugar del tratamiento oxidante, un ligero tratamiento reductor que consiste en calentar el carbono activado B bruto en un horno a 700°C durante 1 hora bajo una atmósfera de dihidrógeno. Se obtiene entonces aproximadamente 1 g de carbono activado B reducido.

La composición elemental de los carbonos activados A y B tratados o no, indicada en la tabla 1 siguiente, se ha obtenido mediante XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). El espectrómetro utilizado es el espectrómetro VG ESCALAB 250 con una fuente monocromática (15 KV, 15 mA) Alka y un analizador de multidetección, bajo una presión residual de 10⁻⁸ Pa.

El carbono activado A presenta así, bajo una forma oxidada, un contenido atómico en oxígeno multiplicado por aproximadamente 3 con respecto al carbono activado A bruto y también 1,3% de átomos de nitrógeno, no presentes en el carbono activado A bruto.

Según la tabla 1, el carbono activado B que ha sufrido un ligero tratamiento oxidante presenta un contenido atómico en oxígeno multiplicado por aproximadamente 1,3 y el que ha sufrido un ligero tratamiento reductor, un contenido dividido por un factor de aproximadamente 16, con respecto al carbono activado B bruto.

Además, los tratamientos oxidantes o reductores efectuados sobre el carbono B no generan átomos de nitrógeno detectables por el análisis químico.

Muestra	C (at%)	O (at%)	N (at%)
A	95,4	4,6	-
A oxidado por HNO ₃	83,9	14,8	1,3
B	95,0	5,0	-
B oxidado por H ₂ O ₂	93,4	6,6	-
B reducido por H ₂	99,7	0,3	-

Tabla 1

La tabla 2 siguiente da el volumen en masa microporoso de los carbonos activados A y B, tratados o no, determinado a partir de los isoterms de adsorción de dióxido de carbono a 273 K (Autosorb, Quantachrome[®]).

Así, el carbono activado A oxidado presenta un volumen en masa microporoso de aproximadamente 0,5 cm³.g⁻¹.

El carbono activado B ligeramente oxidado o reducido presenta un volumen en masa microporoso comprendido entre 0,61 y 0,67 cm³.g⁻¹.

El carbono activado B ligeramente oxidado o reducido comprende más microporos por gramo de carbono sobre el carbono activado A oxidado.

Muestra	V _{micro} d<0,7 nm (cm ³ /g)
A	0,49
A oxidado por HNO ₃	0,50
B	0,67
B oxidado por H ₂ O ₂	0,61
B reducido por H ₂	0,66

Tabla 2

La figura 3 muestra la evolución de la capacidad del condensador AB bajo una tensión máxima de funcionamiento de 1,6 V con una densidad de corriente de 1 A.g⁻¹ durante aproximadamente 10000 ciclos. Esta tensión permite, de manera ventajosa, evitar la formación de gas dentro del condensador, tales como el dihidrógeno o el dióxígeno, que limitarían el funcionamiento de este último.

La disminución del 15% de la capacidad durante los 2000 primeros ciclos corresponde a la fase transitoria. Este periodo se denomina fase de acondicionamiento del condensador.

Durante los 8000 otros ciclos que corresponden a la fase estacionaria, la capacidad sigue más o menos constante, indicando así una gran estabilidad durante ciclos de carga/descarga y una gran duración de vida útil del condensador AB.

5 La densidad de energía es aproximadamente 10 veces superior a la de un condensador simétrico que comprende un electrolito acuoso.

10 Estudio de los carbonos activados aplicados para el primer electrodo conectado al polo positivo de una fuente de corriente (electrodo positivo)

Se estudia de manera más precisa el comportamiento electroquímico de los dos carbonos activados A y B en un condensador simétrico utilizando como electrolito el ácido sulfúrico a 1 mol.l^{-1} . La capacidad es del orden de 101 F/g para A y de 230 F/g para B.

15 Los carbonos activados A y B se han oxidado con el ácido nítrico al 30% para aumentar su capacidad.

Los voltamogramas cíclicos de la figura 4 se han obtenido utilizando una célula de tres electrodos en una disolución a 1 mol.l^{-1} de ácido sulfúrico. Los voltamogramas cíclicos corresponden al voltamograma cíclico del carbono activado A bruto 14 y al del carbono activado A fuertemente oxidado 15.

20 Según la figura 4, la capacidad del carbono activado A aumenta de 110 F/g a 214 F/g cuando el carbono activado A ha sufrido el tratamiento fuertemente oxidante.

25 Por el contrario, la capacidad del carbono activado B disminuye de 230 a 180 F/g cuando el carbono activado B ha sufrido el tratamiento fuertemente oxidante. En efecto, la textura porosa del carbono activado B se destruye durante el tratamiento fuertemente oxidante.

30 Para la muestra A oxidada, el intervalo de potencial del electrodo se desplaza hacia potenciales más positivos. En efecto, el potencial máximo de utilización del electrodo pasa de aproximadamente 0,3 a 0,6 V vs HG/Hg₂SO₄ cuando el carbono activado A está oxidado. Las funciones oxigenadas de A oxidado están implicadas en unos procesos de oxidorreducción que se desarrollan a potenciales comprendidos en el intervalo de funcionamiento del electrodo positivo del condensador. Estos procesos de oxidorreducción contribuyen a mejorar la capacidad del material.

35 Estudio de los carbonos activados aplicados para el segundo electrodo conectado al polo negativo de una fuente (electrodo negativo)

Los voltamogramas representados en la figura 5 son unos voltamogramas efectuados en las mismas condiciones que los voltamogramas de la figura 4.

40 Según la figura 5, se producen dos efectos en este electrodo cuando está polarizado a valores negativos de potencial. El primer efecto se manifiesta por una importante sobretensión de aparición del dihidrógeno, lo cual permite aumentar de manera significativa la ventana de potencial cuando se utiliza un carbono activado como electrodo negativo. En el caso del carbono activado B, la sobretensión que conlleva la formación de dihidrógeno es superior a la del carbono activado A y es aproximadamente igual a 0,6 V. El segundo efecto se traduce por un aumento de la capacidad, porque el hidrógeno producido por la reducción de agua es inmediatamente absorbido en los poros del carbono B y es reversiblemente electro-oxidado durante la oxidación anódica. En este caso, las propiedades pseudo-capacitivas del carbono activado B están relacionadas con los mecanismos de oxidorreducción del hidrógeno en los poros. El carbono activado B bruto, o pretratado por un ligero tratamiento oxidante o reductor presenta una capacidad de aproximadamente 600 F.g^{-1} .

El sistema no simétrico

55 A la vista de los resultados anteriores, es interesante construir un sistema asimétrico que utiliza dos carbonos activados diferentes, pero que comprende una masa sustancialmente idéntica de carbonos. El electrodo negativo comprende el carbono activado B bruto o pretratado por un ligero tratamiento oxidante o reductor, el cual presenta una capacidad de aproximadamente 600 F.g^{-1} . El electrodo positivo comprende el carbono activado A fuertemente oxidado, el cual presenta una capacidad de aproximadamente 300 F.g^{-1} .

60 La figura 6 ilustra un ejemplo que utiliza dichos electrodos en un condensador AB de acuerdo con la invención. El voltamograma se efectúa en una célula no simétrica de dos electrodos que comprenden la misma masa de carbono utilizando una disolución a 1 mol.l^{-1} de H₂SO₄ como electrolito.

65 Según la figura 6, la combinación de estos electrodos basada en la presencia de los carbonos activados A y B más o menos oxidados permite obtener una tensión máxima de la célula de aproximadamente 1,6 Voltios sin que el electrolito se descomponga o el carbono activado del electrodo positivo se oxide irreversiblemente.

5 En estas condiciones, el intervalo de potencial cubierto por el electrodo negativo está comprendido entre -0,25 y -0,97 V vs Hg/Hg₂SO₄ y el cubierto por el electrodo positivo está comprendido entre -0,25 y 0,63 V vs Hg/Hg₂SO₄. La capacidad total del condensador ha aumentado debido a que las reacciones de oxidorreducción que se producen en cada electrodo son diferentes y se producen en unos intervalos de potenciales diferentes y óptimos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Condensador electroquímico (1) que comprende un primer electrodo (2) y un segundo electrodo (3) que comprenden cada uno carbono y un electrolito acuoso (4) situado en la interfaz de los dos electrodos, caracterizado porque la superficie del carbono del primer electrodo (2) presenta un índice atómico de funcionalización multiplicado por un factor igual a por lo menos 2 con respecto al índice atómico de funcionalización de la superficie del carbono del segundo electrodo (3).
- 10 2. Condensador electroquímico según la reivindicación 1, caracterizado porque la superficie del carbono está funcionalizada por unas funciones oxigenadas, nitrogenadas, azufradas y/o fosforadas.
- 15 3. Condensador electroquímico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el primer electrodo (2) y/o el segundo electrodo (3) comprenden carbono activado.
- 20 4. Condensador electroquímico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el volumen en masa de los microporos de diámetro inferior o igual a 0,7 nm del carbono del segundo electrodo (3) es superior al del carbono del primer electrodo (2).
- 25 5. Condensador electroquímico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el volumen en masa de los microporos de diámetro inferior o igual a 0,7 nm está comprendido entre $0,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y $1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para el carbono del segundo electrodo (3).
- 30 6. Condensador electroquímico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el volumen en masa de los microporos de diámetro inferior o igual a 0,7 nm está comprendido entre $0,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y $1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para el carbono del primer electrodo (2).
- 35 7. Condensador electroquímico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende además un separador (5) dispuesto en el electrolito (4) entre el primer (2) y el segundo (3) electrodos.
- 40 8. Condensador electroquímico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el electrolito acuoso es una disolución acuosa que comprende ácido sulfúrico.
- 45 9. Procedimiento de fabricación de un condensador electroquímico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende una etapa en la que el carbono del primer electrodo (2) es oxidado por una disolución ácida.
- 50 10. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque el carbono está activado.
- 55 11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, caracterizado porque la disolución ácida es una disolución acuosa de ácido nítrico.
- 60 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque comprende además una etapa en la que el carbono del segundo electrodo (3) sufre un tratamiento oxidante diferente del tratamiento aplicado al carbono del primer electrodo (2).
- 65 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado porque comprende una etapa en la que el carbono del segundo electrodo (3) sufre un tratamiento reductor.
14. Sistema electrónico portátil, caracterizado porque comprende uno o varios condensadores (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, u obtenido(s) según el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13.
15. Automóvil, caracterizado porque comprende uno o varios condensadores (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, u obtenido(s) según el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13.
16. Sistema de transporte ferroviario, caracterizado porque comprende uno o varios condensadores (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, u obtenido(s) según el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13.
17. Avión, caracterizado porque comprende uno o varios condensadores (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, u obtenido(s) según el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13.
18. Sistema estacionario, caracterizado porque comprende uno o varios condensadores (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 u obtenido(s) según el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13.
19. Circuito eléctrico que comprende por lo menos un condensador (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 u obtenido(s) según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13 y una fuente de corriente (6) conectada a los bornes

del condensador de manera que el primer electrodo (2) está conectado al borne positivo de la fuente (6) y el segundo electrodo (3) está conectado al borne negativo.

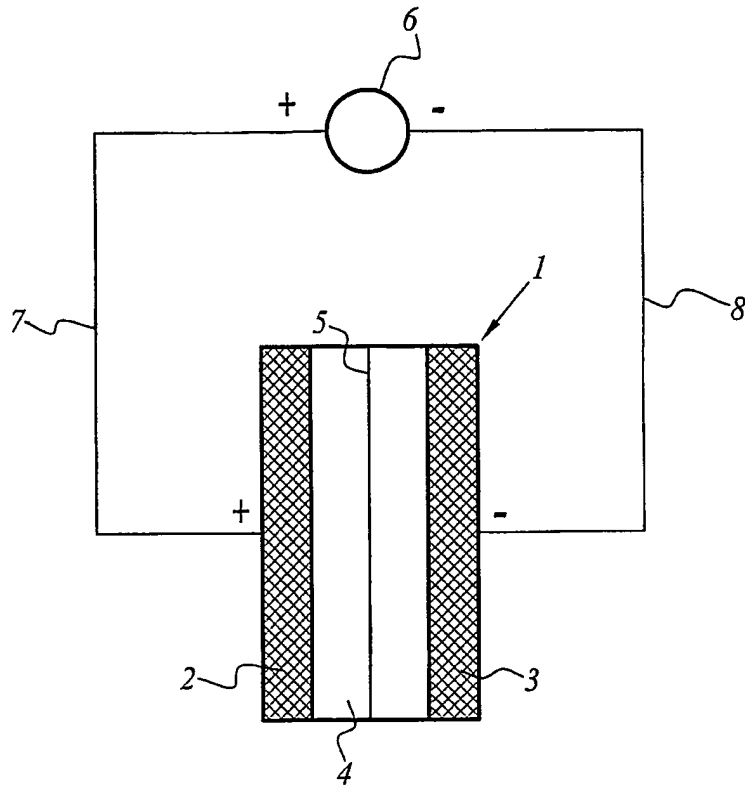


FIG.1

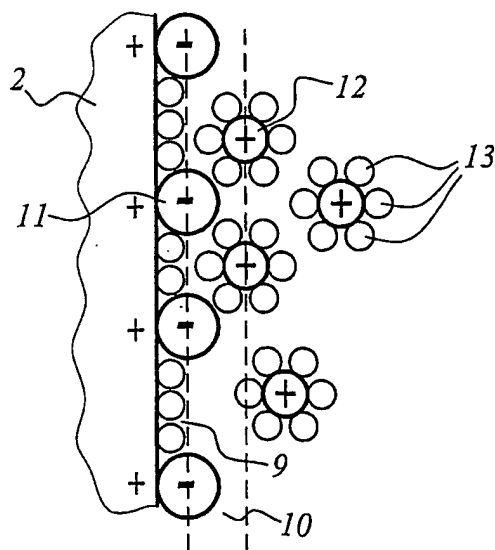


FIG.2

Capacidad de descarga en %

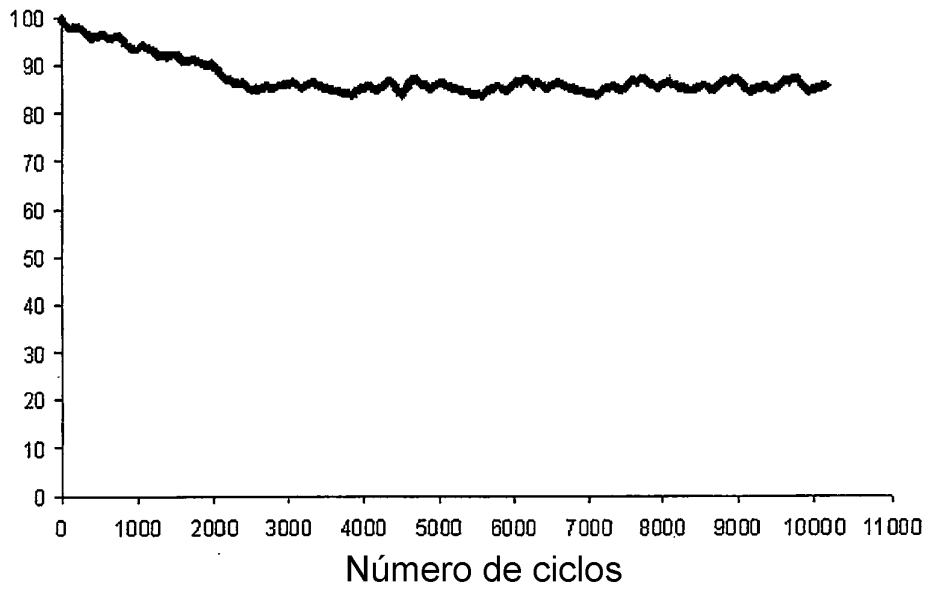


FIG.3

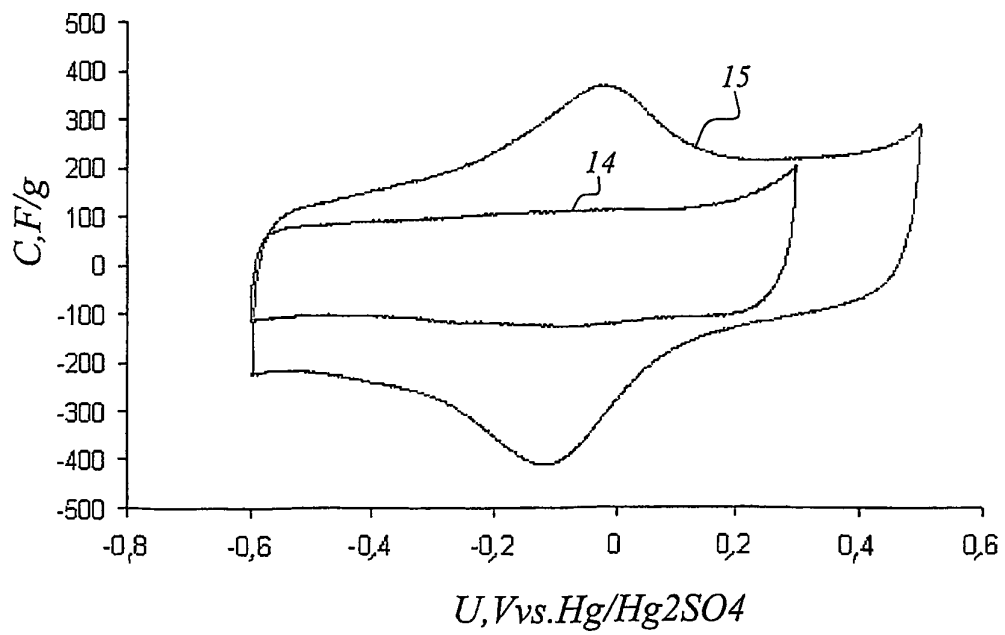


FIG 4

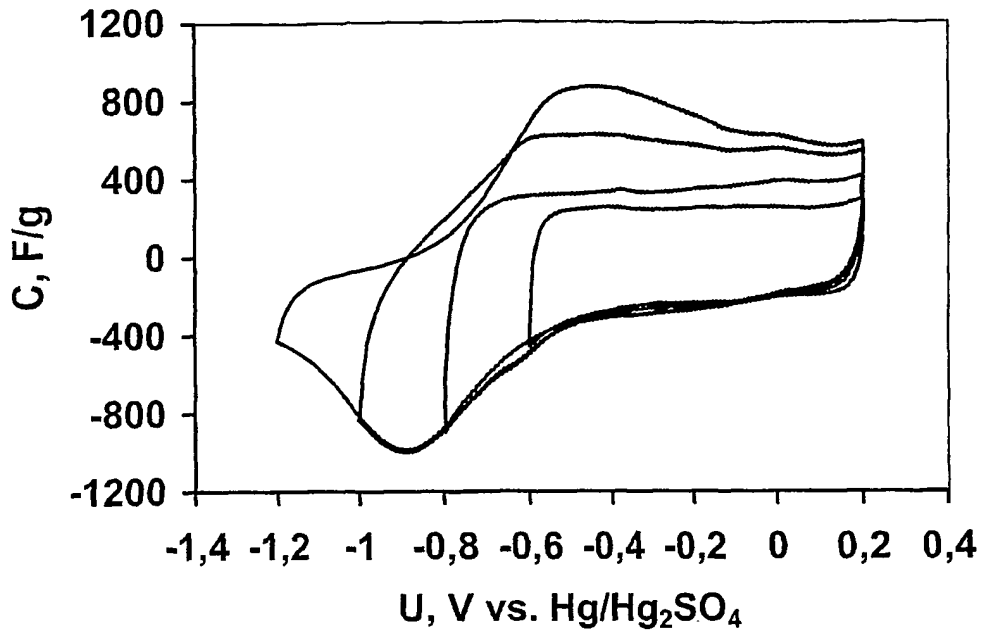


FIG.5

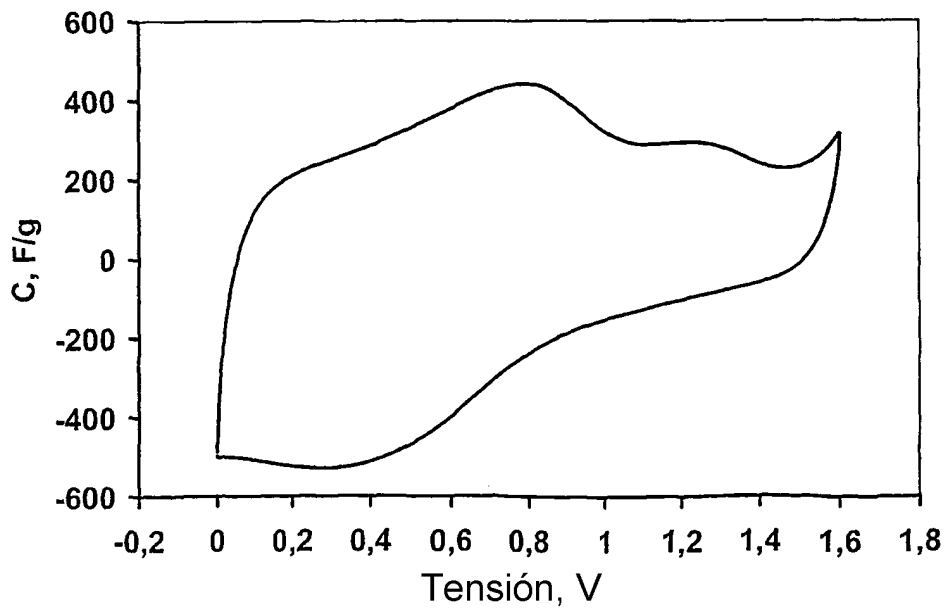


FIG.6