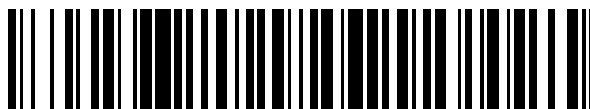


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 136**

51 Int. Cl.:

H01G 11/04 (2013.01)

H01G 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.02.2009** **PCT/FR2009/000161**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2009** **WO09112718**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2009** **E 09719449 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.02.2017** **EP 2250656**

54 Título: **Dispositivo anti-sobrepresión para un supercondensador**

30 Prioridad:

14.02.2008 FR 0800813

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.07.2017

73 Titular/es:

BLUE SOLUTIONS (100.0%)

Odet

29500 Ergué Gabéric , FR

72 Inventor/es:

CAUMONT, OLIVIER;
DEPOND, JEAN-MICHEL;
JOURDREN, ARNAUD y
AZAIS, PHILIPPE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 622 136 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).

DESCRIPCION

Dispositivo anti-sobrepresión para un supercondensador

La presente invención se refiere a los supercondensadores, más particularmente a un dispositivo anti-sobrepresión para un supercondensador.

- 5 Diversos dispositivos electroquímicos producen hidrógeno en el transcurso de su funcionamiento, particularmente los supercondensadores.

Un supercondensador comprende dos electrodos de superficie específica elevada entre los cuales se coloca un separador, colocándose el conjunto en un recinto cerrado. El separador y los electrodos están impregnados mediante una solución de un compuesto iónico en un disolvente líquido.

- 10 En funcionamiento, el supercondensador genera gas, que es esencialmente hidrógeno. El mantenimiento del hidrógeno formado en el supercondensador provoca un aumento de la presión interna que es perjudicial para la duración del supercondensador. Una sobrepresión interna puede degradar el supercondensador por deformación, por apertura o por explosión.

Diferentes dispositivos han sido propuestos en la técnica anterior para poner remedio a este problema.

- 15 Las válvulas reversibles de desgasificado se utilizan particularmente en las baterías de plomo, denominadas VRLA. Las mismas están constituidas por una membrana de polímero, particularmente por una membrana de polietileno. Estas membranas no son adecuadas para los supercondensadores, por que no impiden la entrada de aire en el dispositivo.

- 20 Diversos supercondensadores, particularmente algunos comercializados por las Sociedades Maxwell o Epcos, están concebidos para que la caja presente una zona debilitada, que experimente una ruptura cuando la presión interna sobrepasa un umbral dado. Un dispositivo de este tipo evita desde luego cualquier comportamiento catastrófico (principalmente por explosión) del supercondensador, pero presenta el inconveniente de ser irreversible y no permite por consiguiente aumentar la duración del supercondensador.

- 25 Las válvulas de desgasificado reversibles existen en diversos supercondensadores comercializados por la Sociedad Nippon-Chemicon. En estos supercondensadores, la válvula de desgasificado comprende una junta de elastómero mantenida en presión por una arandela. El líquido del electrolito es el carbonato de propileno (PC) que es un líquido poco volátil, lo cual impide, o cuando menos limita el depósito de la sal del electrolito en la válvula. Sin embargo, cuando el electrolito es una sal en solución en un disolvente volátil, tal como por ejemplo el acetonitrilo, el riesgo de ensuciamiento de la válvula por la sal aumenta de forma significativa. Efectivamente, un depósito de sal a nivel de
30 una válvula o de una chapaleta conduce de forma irremediable a una entrada de aire y de agua en el supercondensador. Es sabido que el agua y el oxígeno son especies químicas muy reactivas que degradan rápidamente las propiedades del electrolito (y potencialmente los electrodos) y por este motivo conduce muy rápidamente al término de la duración del superconductor (US 6.233.135).

- 35 La utilización de acetonitrilo con relación al carbonato de propileno en un supercondensador es investigada porque un electrolito en el cual el disolvente es el acetonitrilo tiene una conductividad más elevada que la de un electrolito cuyo disolvente líquido es el PC. Además, la generación de gas es más importante con el transcurso del tiempo en el supercondensador cuando el disolvente es el PC. Ahora bien, la sobrepresión interna de un supercondensador lleva al término de la duración por deformación, por abertura o por explosión. En condiciones de envejecimiento idénticas, un supercondensador que funciona con un electrolito a base de PC muestra por consiguiente en general
40 una duración más corta que cuando el electrolito está constituido a base de acetonitrilo.

- El documento DE-10 2005 033 476 describe un dispositivo que utiliza una membrana de polímero de permeabilidad selectiva. La membrana es una membrana llamada "no porosa" a través de la cual un gas puede pasar por difusión, y no por un paso directo. Se trata en particular de una membrana de polímero, particularmente una membrana EPDM. La elasticidad de dicha membrana de polímero permite amortiguar las fuertes producciones de gas en el
45 interior del dispositivo, debido a que la membrana puede formar una burbuja, lo cual aumenta la superficie de transferencia hacia el exterior, por ejemplo cuando un aumento de la temperatura provoca un aumento de la velocidad de producción del gas. Sin embargo, las membranas de polímero no impiden la retrodifusión de los gases indeseables, tal como el oxígeno, el vapor de agua, el monóxido y el dióxido de carbono, los óxidos de nitrógeno o cualquier otro gas lo suficientemente pequeño pero nefasto en el envejecimiento de los supercondensadores que
50 funcionan en medio orgánico o en medio acuoso.

Numerosos metales presentan una permeabilidad al hidrógeno. Cuando una membrana constituida por dicho metal se coloca en un flujo gaseoso que contiene hidrógeno, el hidrógeno gaseoso se disocia al contacto con la superficie de la membrana expuesta al flujo gaseoso, el hidrógeno disociado se difunde a través de la membrana y se recombina cuando alcanza la superficie opuesta de la membrana, y el hidrógeno molecular se escapa de la

membrana.

El documento WO02059990A2 se refiere a una célula electroquímica que contiene una membrana selectivamente permeable al hidrógeno asociada con una salida de la caja. La indicada membrana selectivamente permeable al hidrógeno comprende una capa substrato y una capa de transporte de hidrógeno tal como una capa de transporte de hidrógeno de base metálica, y presenta una permeabilidad selectiva al hidrógeno (H₂) con relación al dióxido de carbono (CO₂) y al agua (H₂O). El documento EP1118378A1 describe una película transmisiva que presenta una capa funcional que se compone de preferencia por una zeolita y/o por un análogo de ésta, por partículas de óxidos inorgánicos, por un caucho de silicona, por una resina de silicona o por un aceite de silicona, por un compuesto de polímero orgánico, o por carbono, y un soporte poroso; y un condensador electrolítico que comprende la película. Informaciones relativas a la permeabilidad selectiva de diversos metales y aleaciones metálicas con relación al hidrógeno y a sus isótopos pueden ser encontradas en la literatura. Se puede citar en particular "Review of Hydrogen Isotope Permeability Through Materials" por S.A. Steward, Lawrence Livermore National Laboratory, University of California, 15 de Agosto de 1983, que proporciona datos asociados con los metales y con las aleaciones de metales, particularmente los de la tabla dada a continuación.

Metal	$\Phi_0(\text{mol.m}^{-1}\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2})$	$E_\Phi(\text{K})$	$\Phi_{25^\circ\text{C}}$ ($\text{mol.m}^{-1}\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$)	$\Phi_{70^\circ\text{C}}$ ($\text{mol.m}^{-1}\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$)
Aluminio †	$3 \cdot 10^{-5}$	14800	$8.1 \cdot 10^{-27}$	$5.5 \cdot 10^{-24}$
Cobre	$8.4 \cdot 10^{-7}$	9290	$2.4 \cdot 10^{-20}$	$1.4 \cdot 10^{-18}$
Acero inoxidable	$1 \cdot 10^{-7}$	8000	$2.2 \cdot 10^{-19}$	$7.4 \cdot 10^{-18}$
Níquel	$3.9 \cdot 10^{-7}$	6600	$9.4 \cdot 10^{-17}$	$1.7 \cdot 10^{-15}$
Paladio	$2.2 \cdot 10^{-7}$	1885	$3.9 \cdot 10^{-10}$	$9.0 \cdot 10^{-10}$

† Valor medio, depende de la calidad superficial; $E_{\Phi_{\text{max}}} = 18900 \text{ K}$.

El documento US.3.350.846 describe un procedimiento de recuperación de hidrógeno por permeación a través de las membranas metálicas que permiten una difusión selectiva de H₂. Las membranas están constituidas por Pd, una aleación de PdAg, o bien comprenden una capa de un metal del grupo VB (V, Ta, Nb) revestida en cada una de sus superficies por una película continua no porosa de Pd o por una aleación de PdAg, PdAu o PdBi. En un modo de realización preferido, las membranas son llevadas a una temperatura entre los 300°C y los 700°C, ámbito de temperatura no compatible con una aplicación de tipo supercondensador.

El sitio <http://www.ceth.fr/sepmemfr.php> describe un procedimiento de purificación de gas mediante membrana metálica que permite separar selectivamente el hidrógeno de una mezcla gaseosa. La membrana es una membrana compuesta todo metal constituida por tres capas. Una capa muy fina pero densa de paladio constituye la parte activa que asegura la permeabilidad selectiva. La misma está soportada por una capa intermediaria metálica de poros finos y poco densa que permite asegurar un mantenimiento muy bueno de la capa densa de paladio incluso a niveles de temperatura o de presión elevados. La capa intermedia está asimismo soportada por un substrato metálico poroso más denso. Las moléculas de hidrógeno que se ponen en contacto con la capa de paladio son adsorbidas y se disocian, los elementos resultantes de la disociación se difunden a través de la capa de paladio, y se recombinan cuando se desorben del paladio.

El documento US-4.468.235 describe un procedimiento para extraer H₂ contenido en una mezcla de fluidos poniendo la mezcla de fluidos (líquido o gaseoso) en contacto con una membrana constituida por una aleación de titanio que contiene ~ 13% de V, ~ 11% de Cr y ~ 3% de Al y llevando sobre una de sus superficies un metal seleccionado entre Pd, Ni, Co, Fe, V, Nb o Ta o una aleación que contiene uno de estos metales.

Aleaciones de Pd tales como PdAg, PdCu, PdY por ejemplo, se consideran que tienen un buen comportamiento mecánico respecto al hidrógeno y una permeabilidad más elevada que la del paladio solo (en particular Pd₇₅Ag₂₅). Por ejemplo, el documento US 2.773.561 proporciona una comparación de la permeabilidad al hidrógeno [expresada en cm³/s/cm²] de Pd y de una aleación Pd₇₅Ag₂₅, resumida en la tabla siguiente para membranas que tienen un espesor de 25,4µm.

Presión (MPa)	450°C		550°C	
	Pd	PdAg	Pd	PdAg
0,69	0,71	1,22	1,08	1,41
1,38	1,23	1,93	1,86	2,32
2,07	1,68	2,56	2,42	2,99

Además, es conocido que para una aleación $\text{Pd}_{100-x}\text{Cu}_x$ en la cual $x < 30$, el coeficiente de difusión permanece inalterado, pero la energía de activación de la difusión es aproximadamente 1/3 la del Pd, y que la permeabilidad Φ aumenta por consiguiente, conforme a la ecuación

$$\Phi = \Phi_0 e^{-\frac{E_\Phi}{T}}$$

- 5 en la cual Φ_0 es una constante (en $\text{mol.m}^{-1}\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$), E_Φ (en Kelvin) es la energía de activación de la difusión, y T es la temperatura (en K) (Véase "Diffusion of hydrogen in copper-palladium alloys", J. Piper, J. Appl. Phys. Vol. 37, 715-721, 1966).

La permeabilidad al hidrógeno de membranas constituidas por Pd o por Ni se describe particularmente en "Hydrogen permeability measurement through Pd, Ni and Fe membranes, K. Yamakawa", et al., J. Alloys and Compounds 321, 17-23, 2001.

Las aleaciones a base de paladio-plata se consideran como que tienen una difusión eficaz para el hidrógeno, particularmente en "Investigation of Electromigration and Diffusion of Hydrogen in Palladium and PdAg Alloy", R. Pietrzak et al., Defect and Diffusion Forum, vol 143-147, 951-956, 1997).

- 15 Las membranas constituidas por diversas aleaciones de Pd(PdAg, PdY) sobre soporte cerámico son selectivas para la separación de hidrógeno a partir de una mezcla gaseosa. [Véase "Catalytic membrane reactors for tritium recovery from tritiated water in the ITER fuel cycle", S. Tosti, et al., Fusion Engineering and Design, Vol. 49-50, 953-958, 2000]].

20 El documento US-6.800.392 describe igualmente la utilización de una membrana constituida por una aleación de Nb con un 5 a un 25% de otro metal seleccionado entre Pd, Ru, Rh, Pt Au y Rh, siendo obtenida la membrana de aleación por colaminado de películas de los diferentes constituyentes. Se indica que la solubilidad del hidrógeno en una aleación de NbPd es aproximadamente dos veces la de una aleación de PdAg₂₃.

El Niobio tiene una permeabilidad muy elevada y está considerado como el material más permeable al hidrógeno por el estudio de REB Research & Consulting disponible en <http://www.rebresearch.com/H2perm2.htm> de donde se extrae la figura 1 que representa la permeabilidad P en $\text{mol/mPa}^{-1/2}\text{s}$, en función de $1/T$ (K^{-1}).

- 25 Un valor de permeabilidad de $3.2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.m}^{-1}\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$ a 425°C es por otro lado propuesto en Journal of Membrane Science, Vol. 85, 29-38, 1993. Sin embargo, estas propiedades no parecen tan interesantes a las temperaturas a las cuales trabajan los supercondensadores ($<100^\circ\text{C}$). En particular, el hidrógeno forma con el Niobio un compuesto estable a baja temperatura que fragiliza mecánicamente el Niobio y limita la difusión del hidrógeno (véase "Extractive Metallurgy of Niobium", C.K. Gupta, CRC Press, 1994). Por otro lado, el Niobio se oxida muy fácilmente a temperatura ambiente. Se forma entonces en superficie una capa barrera a la entrada de hidrógeno en el material. A temperatura ambiente, es el fenómeno de adsorción que más limita la difusión del hidrógeno a través de una membrana de Niobio. Es por lo que la mayor parte de los autores que hacen referencia a trabajos sobre el Niobio indican haber trabajado con Niobio recubierto con una capa muy fina de Paladio (espesor $< 1\mu\text{m}$): el Paladio evita los problemas de oxidación superficial (su óxido es inmediatamente reducido en presencia de hidrógeno) y favorece la adsorción del hidrógeno.

40 Estas reservas son igualmente valederas para el Tántalo y el Vanadio. Si a temperatura elevada ($>400^\circ\text{C}$) estos materiales parecen interesantes, a temperatura más baja, presentan los mismos defectos que el Niobio: capa de oxidación, fragilización relacionada con la formación de compuestos estables Metal- H_x , bajo poder de adsorción. Aquí también, los especialistas preconizan generalmente depositar una fina capa de Paladio en la superficie del material para un funcionamiento correcto.

Las aleaciones V-Ti-Ni tienen una permeabilidad al hidrógeno elevada, particularmente la aleación $\text{V}_{53}\text{Ti}_{26}\text{Ni}_{21}$ cuya permeabilidad es de $1,0\text{-}3,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol.m}^{-1}\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$ a 22°C , que es un valor superior al del paladio, a saber $3,3\text{-}4,3 \cdot 10^{-10}$. (Véase "Hydrogen Permeability of Multiphase V-Ti-Ni Metallic Membrane", Report under Contract No. DE-AC09-96SR18500 with the U.S. Department of Energy, T.M. Adams, J. Mickalonis).

- 45 Las membranas V-15%Ni-0,05%Ti o V-15%Ni-0,05%Y con un fino depósito de Paladio en la superficie presentan valores de permeabilidad muy interesantes ($6 \cdot 10^{-8} \text{ mol.m}^{-1}\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$ a 200°C). Sin embargo, se observa una disminución de este valor con el tiempo (-30% después de una semana) lo cual podría limitar su interés para aplicaciones a largo plazo como la considerada en el presente documento. (véase "V-Ni Alloy Membranes for Hydrogen Purification", Nishimura et al., JAC 330-332 (2002), páginas 902-906).

- 50 El fin de la presente invención es proporcionar un dispositivo que permita evacuar rápidamente y de forma selectiva el hidrógeno formado en el interior de un supercondensador, impidiendo el paso de otro gas desde el exterior al

interior del supercondensador.

Este objetivo es alcanzado por la utilización de una membrana permeable selectivamente al H₂, con una velocidad de difusión elevada.

5 Un supercondensador según la invención comprende un recinto cerrado que está provisto de medios para intercambiar un gas con el medio exterior y en el cual están colocados dos electrodos de superficie específica elevada separados por un separador, estando el separador y los electrodos impregnados por un electrolito. El supercondensador se caracteriza por que los medios para intercambiar un gas comprenden una membrana permeable al hidrógeno y a sus isótopos e impermeable a otras clases gaseosas que se encuentran en forma de entidades con una sección eficaz superior o igual a 0,3 nm, a las temperaturas de funcionamientos de los
10 supercondensadores, a saber entre -50°C y 100°C.

Una membrana utilizada en un supercondensador según la invención tiene una superficie S (en m²) y un espesor e (en m), y está constituida por un material seleccionado entre los metales y las aleaciones metálicas cuya permeabilidad intrínseca Φ (en mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa^{-1/2}) es selectiva con relación al hidrógeno o a sus isótopos y presenta un valor tal como 10⁻¹⁵ mol.s⁻¹.Pa^{-1/2} ≤ (Φ* S)/e ≤ 10⁻⁹ mol.s⁻¹.Pa^{-1/2}, de preferencia 10⁻¹² mol.s⁻¹.Pa^{-1/2} ≤ (Φ*S)/e ≤ 5.
15 10⁻¹⁰ mol.s⁻¹.Pa^{-1/2}.

Un material que es conforme a la ecuación 1 siguiente:

$$10^{-15} \text{ mol.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2} \leq (\Phi^* S)/e \leq 10^{-9} \text{ mol.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2} \quad \text{Ec. 1}$$

definida anteriormente permite elaborar una membrana cuya superficie es compatible con las dimensiones del supercondensador.

20 De forma general, la permeabilidad Φ (en mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa^{-1/2}) depende de la naturaleza del par gas/membrana. Las mediciones experimentales muestran que Φ sigue generalmente una ley de tipo Arrhenius

$$\Phi = \Phi_0 e^{-\frac{E_\Phi}{T}} \quad \text{Ec. 2}$$

en la cual Φ₀ es una constante en (en mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa^{-1/2}), E_Φ (en Kelvin) es la energía de activación de la difusión, y T la temperatura (en °K).

25 Como se ha indicado anteriormente, se conocen membranas constituidas por un material metálico capaz de adsorber el hidrógeno y difundirlo. Sin embargo, entre los numerosos materiales metálicos, la mayoría no pueden ser utilizados como elemento anti-sobrepresión en un supercondensador, porque presentan al menos uno de los inconvenientes siguientes: velocidad de difusión insuficiente, falta de comportamiento mecánico después de la adsorción de hidrógeno, dificultad de realización a los espesores ad hoc, pérdida de las propiedades con el
30 transcurso del tiempo, coste. Ensayos intensivos han llevado a los inventores a elegir, entre los materiales susceptibles de adsorber y difundir el hidrógeno de forma selectiva, los que permiten utilizar una membrana con una superficie compatible con las dimensiones clásicas de los supercondensadores, en particular de los materiales que son conformes a la relación:

$$10^{-15} \text{ mol.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2} < \Phi^* S/e < 10^{-9} \text{ mol.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$$

35 Los materiales que responden a los criterios indicados más arriba, comprenden los materiales metálicos en los cuales los metales son seleccionados entre Pd, Nb, V, Ta, Ni y Fe, y las aleaciones metálicas de un metal seleccionado entre Pd, Nb, V y Ta y por al menos otro metal seleccionado entre Pd, Nb, V, Ta, Fe, Al, Cu, Ru, Re, Rh, Au, Pt, Ag, Cr, Co, Sn, Zr, Y, Ni, Ce, Ti, Ir, y Mo.

40 La membrana de un supercondensador de la invención puede tener diferentes formas, independientemente del material que la constituye.

La misma puede particularmente ser auto-soportada o no auto-soportada. En el caso en que la misma sea autosoportada, la misma tiene de preferencia un espesor superior o igual a 5 μm.

En un modo de realización, la membrana es una membrana autosoportada. Este modo de realización es particularmente interesante para los materiales que tienen una permeabilidad muy grande intrínseca selectiva para

el hidrógeno y que pueden tener por consiguiente un espesor suficiente para asegurar el comportamiento mecánico, garantizando el respeto de la ecuación 1.

Cuando una membrana está constituida por un material cuya permeabilidad intrínseca necesita que el espesor sea reducido a un valor que no confiere un comportamiento mecánico suficiente a la membrana, ésta puede ser fijada a una capa de soporte o colocada entre dos capas de soporte. Las capas de soporte están constituidas por un material que tiene una permeabilidad muy grande al hidrógeno, no siendo esta permeabilidad selectiva. La estructura multicapa es tal que los límites de la capa de soporte o de las capas de soporte no van más allá de los límites de la membrana. Una estructura de capa múltiple está representada en la figura 2. La capa 2 constituye la membrana selectiva. Las capas 1 y 3 constituyen las capas de soporte. La superficie de la capa 2 debe ser superior a la superficie de la o de cada una de las capas de soporte, de forma que ningún gas pueda pasar a través de una capa de soporte sin pasar igualmente por la membrana selectiva. Cuando la membrana está colocada entre dos capas de soporte, estas capas pueden estar constituidas por el mismo material permeable al hidrógeno, o bien el material que forma una de las capas de soporte es diferente del material que forma la otra capa. El material permeable al hidrógeno sin selectividad puede ser seleccionado entre los polímeros, las cerámicas, el carbono, y los metales.

La membrana de permeabilidad selectiva, así como las capas de soporte pueden estar constituidas por un material sinterizado.

Según un modo de realización particular de la invención, al menos una capa adicional es un material sinterizado con un espesor superior a 0,3 mm (lo cual le hace apto para soportar una presión superior a 2 bares) y la membrana es una membrana de paladio o de una aleación de paladio-plata con un espesor de 0,03 μm a 10 μm , una superficie de 0,0015 mm^2 a 10 mm^2 y la relación S/e varía de 0,05 $\text{mm}^2/\mu\text{m}$ a 1 $\text{mm}^2/\mu\text{m}$.

El material de la o de las capas adicionales permeable al hidrógeno puede igualmente ser un polímero o una mezcla de polímeros teniendo de preferencia un espesor superior a 0,005 mm, lo cual le hace apto para soportar una presión máxima de 2,5 bares. En este caso, la membrana es una membrana de paladio o de una aleación de paladio-plata con un espesor de 0,03 μm a 1 μm , una superficie de 0,003 mm^2 a 1 mm^2 y la relación S/e varía de 0,09 $\text{mm}^2/\mu\text{m}$ a 1 $\text{mm}^2/\mu\text{m}$.

Según una forma de realización particular, el material permeable al hidrógeno de la o de las capas adicionales es un metal o una aleación metálica y la membrana tiene una superficie de 0,0007 mm^2 a 100 mm^2 , un espesor de 0,03 μm a 10 μm y la relación S/e varía de 0,025 $\text{mm}^2/\mu\text{m}$ a 0,1 $\text{mm}^2/\mu\text{m}$, el material permeable al hidrógeno de la o de las capas adicionales puede en particular ser paladio. En este caso, la membrana tiene una superficie de 0,0015 mm^2 a 1 mm^2 un espesor de 0,03 μm a 10 μm y la relación S/e varía de 0,05 $\text{mm}^2/\mu\text{m}$ a 0,1 $\text{mm}^2/\mu\text{m}$.

Una membrana auto-soportada particularmente preferida tiene una superficie comprendida entre 0,15 mm^2 y 100 mm^2 , un espesor de 5 μm a 100 μm y la relación S/e varía de 0,03 $\text{mm}^2/\mu\text{m}$ a 1 $\text{mm}^2/\mu\text{m}$.

En el caso de una membrana autosoportada, es decir con un espesor superior o igual a 5 μm , un material metálico apropiado puede ser seleccionado entre Pd, Nb, V y Ta. Sin embargo, para cualquier metal distinto de Pd, una capa fina (espesor <1 μm) protectora y continua de Pd debe aplicarse sobre cada una de las superficies de la membrana. Así según una forma de realización particular de la invención, la membrana está constituida por una película de un metal seleccionado entre Nb, V y Ta con un espesor superior o igual a 5 μm , colocado entre dos películas continuas de paladio con un espesor inferior a 1 μm . El depósito de estas películas de paladio puede realizarse por las técnicas clásicas de depósito químico, físico o electroquímico (CVD, PVD, depósito electroquímico) que aseguran un depósito continuo y regular.

En un modo de realización particular, la membrana metálica está auto-soportada y constituida por Paladio, la misma tiene una superficie comprendida entre 0,25 mm^2 y 10 mm^2 , un espesor superior o igual a 5 μm , de preferencia de 5 μm a 100 μm y la relación S/e varía de 0,05 $\text{mm}^2/\mu\text{m}$ a 0,1 $\text{mm}^2/\mu\text{m}$. Una membrana con un espesor de 25 μm , una superficie de 1,5 mm^2 y una relación S/e de 0,06 $\text{mm}^2/\mu\text{m}$ es particularmente muy preferida.

En el caso de una membrana no auto-soportada (espesor < 5 μm), un material metálico apropiado puede ser seleccionado entre Pd, Nb, V, Ta, Ni y Fe. Sin embargo, para cualquier metal distinto al de Pd o Ni, una capa fina (espesor < 1 μm) protectora y continua de Pd debe aplicarse sobre cada una de las superficies de la membrana. Así, según una forma de realización particular de la invención, la membrana está constituida por una película de un metal seleccionado entre Nb, V, Ta y Fe con un espesor inferior a 5 μm situada entre dos películas continuas de paladio con un espesor inferior a 1 μm . Según otro modo de realización la membrana está constituida por una película de paladio o de níquel con un espesor inferior a 5 μm . Como para las membranas auto-soportadas, el depósito de paladio puede ser realizado por las técnicas clásicas de depósito.

Se pueden citar, además, las membranas constituidas por una aleación de un metal seleccionado entre Pd, Nb, V, Ta y por al menos un metal seleccionado entre Pd, Nb, V, Ta, Fe, Al, Cu, Ru, Re, Rh, Au, Pt, Ag, Cr, Co, Sn, Zr, Y, Ni, Ce, Ti, Ir y Mo. Las aleaciones $\text{Pd}_{75}\text{Ag}_{25}$, Pd_{92}Y_8 , $\text{Pd}_{93,5}\text{Ce}_{6,5}$, $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40}$, $\text{V}_{85}\text{Ni}_{15}$ estabilizadas con 0,05% de Itrio o

de Titanio, $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$, $V_{50}Nb_{50}$, $V_{13}Cr_{11}Al_3Ti_{73}$ (aleación de Titanio VC120), $Nb_{56}Ti_{23}Ni_{21}$, $Nb_{68}Ti_{17}Ni_{15}$ y $Nb_{99}Zr_1$ tienen permeabilidades particularmente elevadas. Por ejemplo, la aleación $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ tiene una constante Φ_0 de 1,3 a $3,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$.

5 El recinto de un supercondensador comprende una pared lateral cilíndrica cerrada por cada uno de sus extremos por una tapa. La pared lateral se encuentra generalmente en forma de un cilindro con base substancialmente circular. Las tapas están constituidas por un material conductor, generalmente un material metálico, y están aisladas eléctricamente una con relación a la otra. Si la pared lateral es un material no conductor, la misma sirve de aislante entre las tapas. Si la pared lateral está constituida por un material metálico, la misma está fijada a al menos una de las dos tapas por una junta aislante o una cola aislante. Es igualmente posible que una de las dos tapas y la pared lateral formen una sola y misma pieza.

La membrana está fijada al supercondensador mediante diversos medios seleccionados en función de los medios para intercambiar un gas del cual el supercondensador está provisto. No obstante, la membrana y su sistema de fijación no modifica en nada la hermeticidad del recinto del supercondensador a cuerpos distintos del hidrógeno.

15 Cuando los medios para intercambiar un gas se encuentran en forma de una abertura en el recinto y la membrana es una pastilla de metal o de una aleación metálica, la misma puede fijarse sobre el recinto alrededor de la indicada abertura por soldadura, por soldadura por medio de un metal, por soldadura-difusión, o por engastado.

Una membrana en forma de una pastilla puede además ser introducida a presión en los medios para intercambiar un gas.

20 La membrana puede tener forma de un tubo metálico cerrado por uno de sus extremos, abierto por el otro extremo y colocado en el recinto de tal forma que su extremo abierto sea fijado a los medios para intercambiar un gas, por ejemplo por juntas aislantes o por pegado con la ayuda de un material aislante.

Cuando la estructura de la membrana comprende una capa de soporte de polímero, la misma puede fijarse sobre los medios de intercambio de gas mediante sellado, pegado o engastado. Sin embargo, la membrana de permeabilidad selectiva debe al menos cubrir la abertura en el recinto.

25 El material que constituye la membrana, así como las dimensiones de la membrana requeridas para un supercondensador dado, pueden ser determinadas por el experto en la materia, particularmente con la ayuda de los datos siguientes.

30 Las mediciones de presión interna en el supercondensador sin fuga han mostrado que la presión interna P (en Pa) aumenta proporcionalmente al tiempo de envejecimiento t según la ecuación 3 en la cual k es una constante dependiente de la temperatura y de la tensión de envejecimiento:

$$P(t) = k t$$

Ec. 3

35 El hidrógeno que puede ser considerado como un gas perfecto a las presiones consideradas, la relación siguiente se aplica, en la cual V_1 es el volumen libre en el interior del supercondensador (en m^3), n_{H_2} gaseoso es la cantidad de gas hidrógeno (en moles) en el volumen libre V_1 , R es la constante de los gases perfectos ($R = 8,314 \text{ S.I.}$) y T es la temperatura (en $^\circ\text{K}$):

$$P(t) V_1 = n_{H_2 \text{ gas}}(t) R T$$

Ec. 4

40 Por otro lado, un supercondensador puede contener un material con propiedades de adsorción del hidrógeno, por ejemplo los carbonos activados. Se observa clásicamente la relación siguiente, en la cual m_{ads} es la masa (en g) de materia que puede adsorber el hidrógeno, $n_{H_2 \text{ ads}}$ y la cantidad de gas hidrógeno adsorbida (en moles) y ξ es una constante que depende de la temperatura:

$$n_{H_2 \text{ ads}}(t) = \xi m_{\text{ads}} P(t)$$

Ec. 5

La cantidad de hidrógeno producida en el transcurso del envejecimiento en un supercondensador sin fuga, indicada por n_{H_2} , es por consiguiente proporcional a P , por consiguiente al tiempo t , conforme a la ecuación siguiente:

5

$$n_{H_2}(t) = n_{H_2 \text{ gas}}(t) + n_{H_2 \text{ ads}}(t) = \left(\frac{V_1}{RT} + \xi m_{\text{ads}} \right) P(t) = \alpha t$$

Ec. 6

La constante α depende de la temperatura y de la tensión de funcionamiento del supercondensador, pero no está relacionada con la existencia o no de una fuga selectiva de hidrógeno a través de la envoltura del supercondensador. En el caso de un supercondensador equipado con una membrana, una parte de n_{H_2} , indicada por $n_{H_2 \text{ diff}}$, se difunde a través de la membrana:

10

$$n_{H_2}(t) = n_{H_2 \text{ gas}}(t) + n_{H_2 \text{ ads}}(t) + n_{H_2 \text{ diff}}(t)$$

Ec. 7

- 15 La 1ª ley de Fick proporciona el valor del flujo a través de la membrana $\frac{d n_{H_2 \text{ diff}}}{dt}$ en función de la superficie S_m y del espesor e_m de la membrana, así como de la permeabilidad intrínseca ϕ del material que constituye la membrana, según la ecuación:

$$\frac{d n_{H_2 \text{ diff}}}{dt} = \phi \frac{S_m}{e_m} \sqrt{P(t)}$$

Ec. 8

- 20 Derivar la ecuación 7 proporciona una ecuación diferencial (Ec. 9) cuya resolución proporciona la evolución en el tiempo de la presión interna en el supercondensador equipado con una membrana (Ec. 8) (con la condición inicial $P=0$ a $t=0$):

$$\frac{d n_{H_2}}{dt} = \left(\frac{V_1}{RT} \right) \frac{d P}{dt} + \xi m_{\text{ads}} \frac{d P}{dt} + \phi \frac{S_m}{e_m} \sqrt{P(t)} = \alpha \quad \text{Eq. 9}$$

$$-2 \frac{\frac{V_1}{RT} + \xi m_{\text{ads}}}{\phi \frac{S_m}{e_m}} \left[\sqrt{P(t)} + \frac{\alpha e_m}{\phi S_m} \ln \left(1 - \frac{\phi S_m}{\alpha e_m} \sqrt{P(t)} \right) \right] = t \quad \text{Eq. 10}$$

- 25 La ecuación 10 permite determinar el valor límite de presión en el interior del supercondensador equipado con una membrana cuando el tiempo va al infinito:

$$t \rightarrow \infty \Leftrightarrow 1 - \frac{\phi S_m}{\alpha e_m} \sqrt{P} \rightarrow 0 \Rightarrow P_{\text{lim}} = \left(\frac{\alpha e_m}{\phi S_m} \right)^2$$

Ec. 11

La ecuación 10 permite igualmente calcular las características de la membrana en función del tiempo de duración FdV deseada del supercondensador y de la presión máxima admisible P_{max} sabiendo que $P_{\text{max}} < P_{\text{lim}}$:

$$-2 \frac{\frac{V_1}{RT} + \xi \frac{m_{\text{ads}}}{\phi S_m}}{\frac{S_m}{e_m}} \left[\sqrt{P_{\text{max}}} + \frac{\alpha e_m}{\phi S_m} \ln \left(1 - \frac{\phi S_m}{\alpha e_m} \sqrt{P_{\text{max}}} \right) \right] = \text{FdV}$$

- 5 La presente invención se ilustra por los ejemplos de realización siguientes, a los cuales no está sin embargo limitada.

Ejemplo 1

Una membrana fue calculada, para un supercondensador con una capacidad de 2600 F que presentó las características siguientes:

- 10 - El recinto del supercondensador está constituido por una pared cilíndrica metálica cerrada por dos tapas conductoras que forman los polos del supercondensador y aislados de la pared metálica por un material aislante;
- El recinto tiene un diámetro de 7 cm y una altura de 10 cm;
- El volumen libre en el interior del supercondensador V_1 es de 50 cm^3 ;
- 15 - El electrolito es una solución 1M de Tetrafluoroborato de Tetraetilamonio (TEABF_4) en acetonitrilo;
- El separador es una película de celulosa de $25 \mu\text{m}$ de espesor, colocada entre dos electrodos constituidos cada uno por una hoja de aluminio que lleva una capa de carbono activado, estando el separador en contacto con la capa de carbono de cada electrodo, y siendo el conjunto enrollado, teniendo el carbono activado una masa total de 100 g, constituyendo éste material además la masa m_{ads} de material adsorbente del hidrógeno en el interior del supercondensador, cuya eficacia de adsorción ξ es de $0,1 \text{ mmol.g}^{-1}.\text{bar}^{-1}$;
- 20 - Uno de los electrodos está conectado con una de las tapas del recinto y el otro electrodo está conectado con la otra tapa del recinto;
- La temperatura de funcionamiento T es de 70°C ;
- 25 - El envejecimiento se determina bajo tensión constante 2,7 V, lo cual corresponde a un factor α de $0,15 \text{ mmol.h}^{-1}$;
- La duración deseada de FdV es de 2000 horas;
- La presión máxima P_{max} admisible en el interior del supercondensador es de 1 a 7 bares.

Membrana de paladio

Si el material retenido para la membrana es el paladio, la ecuación 2 resulta:

$$\Phi = 2,2 \cdot 10^{-7} e^{-\frac{1885}{T+273}} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$$

30

Para un supercondensador que funciona a 70°C , Φ es de $9 \cdot 10^{-10} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$.

La figura 3 muestra un abaco que proporciona la relación S_m/e_m (en $\text{mm}^2.\mu\text{m}^{-1}$) para una membrana de paladio en función de la presión máxima admisible P_{max} (en bares) y de la duración FdV deseada (en h).

- 35 Esta figura 3 muestra una membrana de paladio con una superficie del orden de algunos mm^2 y un espesor del orden de una centena de μm (relación S/e del orden de $0,05 \text{ mm}^2/\mu\text{m}$) permite obtener el resultado deseado. Una membrana de este tipo se puede realizar mecánicamente, cuando el supercondensador contiene un material que adsorbe el hidrógeno.

A título de comparación, la utilización de una membrana de aluminio y de una membrana de acero ha sido considerada.

Membrana de aluminio

Si el material retenido para la membrana es el aluminio, la ecuación 2 resulta:

$$\Phi = 3 \cdot 10^{-5} \cdot e^{-\frac{14800}{T+273}} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$$

5

Para un supercondensador que funciona a 70°C, Φ es de $5.5 \cdot 10^{-24} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$.

La figura 5 muestra un abaco que proporciona la relación S_m/e_m (en $\text{mm}^2.\mu\text{m}^{-1}$) para una membrana de aluminio en función de la presión máxima admisible P_{max} (en bares) y del tiempo de duración de FdV deseado (en h).

10 Esta figura muestra como una membrana de aluminio debería tener una superficie del orden de algunos km^2 para un espesor del orden del μm , para obtener el resultado deseado. Una membrana de este tipo no puede por consiguiente ser considerada concretamente en un supercondensador.

Membrana de acero

Si el material retenido para la membrana es el acero, la ecuación 2 resulta:

$$\Phi = 1 \cdot 10^{-7} \cdot e^{-\frac{8000}{T+273}} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$$

15 Para un supercondensador que funciona a 70°C, Φ es de $7.4 \cdot 10^{-18} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$.

La figura 4 muestra un abaco que proporciona la relación S_m/e_m (en $\text{mm}^2.\mu\text{m}^{-1}$) para una membrana de acero inoxidable en función de la presión máxima admisible P_{max} (en bares) y del tiempo de duración de FdV deseado (en h).

20 Esta figura muestra como una membrana de acero inoxidable debería tener una superficie del orden de algunos m^2 para un espesor del orden del μm , para obtener el resultado deseado. Una membrana de este tipo no puede ser considerada concretamente en un superconductor.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra un modo de realización de la invención en el cual una membrana de permeabilidad selectiva se coloca directamente en contacto con un orificio previsto en la tapa de un supercondensador.

25 La figura 6 representa una vista esquemática en sección de un supercondensador. El supercondensador comprende una pared lateral cilíndrica 13, una tapa 4 que comprende una abertura 10 sobremontada por un borne hueco 11 y una tapa 14. El supercondensador contiene un elemento bobinado 12, constituido por el devanado de un electrodo multicapa/separador/electrodo tal como se ha descrito en el ejemplo 1. El orificio 10 está destinado para la evacuación del hidrógeno que se forma en el transcurso del funcionamiento del supercondensador.

30 En el modo de realización de la figura 6, la membrana de permeabilidad selectiva es un sinterizado de un metal apropiado, por ejemplo paladio, embutido en el orificio 10.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra una tapa análoga a la de la figura 6, con otro modo de realización de la membrana.

35 En la figura 7, la tapa 4 en curso de elaboración se representa con la superficie interna hacia arriba. Una pastilla de paladio 6 se coloca sobre el orificio central 10, una capa 7 de un material sobre el cual la cola no se adhiere (por ejemplo el EPDM) se sitúa por encima de la pastilla 6, y una cola 5 se aplica para mantener el material 7 y la pastilla 6 sobre la tapa 4. El material 7 es seguidamente retirado, dejando así al paladio libre por los dos lados. El sistema formado por la cola 5 y la pastilla de paladio 6 que queda después de la eliminación del material 7 es un sistema permeable al hidrógeno de forma selectiva.

40 Un ensayo de fuga fue realizado en un supercondensador provisto de dicha tapa, con el fin de comprobar la

estanqueidad del recinto del supercondensador. El ensayo se realizó por el método denominado “método por aspersión” según el modo operativo siguiente.

- 5 Se inyectó helio en el recinto del supercondensador antes de cerrarlo, luego se le colocó bajo tiro de una bomba turbo-molecular integrada en un comprobador de fuga de tipo ASM142. En estas condiciones, las moléculas de helio fueron lo suficientemente pequeñas (masa molar 4 g.mol^{-1}) para poder infiltrarse rápidamente en las micro-aberturas, fisuras y poros de la envoltura del elemento.

- 10 Una célula de medición se montó en serie de la bomba turbo-molecular, y la misma está constituida por un espectrómetro de masa de deflexión magnética, específicamente regulado para detectar los iones He^{2+} producidos por ionización de los átomos de helio en la célula. La corriente de iones de helio así detectada se convirtió en caudal de fuga global (a través de las fisuras, los poros y las micro-aberturas del recinto del supercondensador). La fuga se expresó en mbar.l/s. La misma representa la cantidad de helio que se escapa del supercondensador. Los resultados se facilitan en la tabla dada a continuación, para un ensayo testigo (sin membrana anti-sobrepresión) y los 5 ensayos con una membrana según la invención, formada por una pastilla de paladio. El nivel de fuga es lo suficientemente bajo para que se pueda considerar que el recinto es estanco al helio y a *fortiori* a los gases constituidos por entidades más gruesas que el helio, y que el hidrógeno se evacuará únicamente por la membrana selectiva.

Nº de Ensayo	Testigo	1	2	3	4	5
Fuga (mbar.l/s)	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$4,2 \cdot 10^{-9}$

Ejemplo 4

- 20 Este ejemplo representado en la figura 8, ilustra una tapa similar a la de la figura 6, con otro modo de realización de la membrana.

La figura 8 representa una tapa 4 de un supercondensador (superficie interna hacia abajo), un conjunto “junta 8₁/una patilla de paladio 6/junta 8₂” colocada en un orificio central de la tapa, y un tornillo 9 que sujeta el conjunto por encima del orificio 10.

- 25 Para confirmar la estanqueidad del sistema, un ensayo de fuga fue realizado sobre 4 tapas provistas de un dispositivo anti-sobrepresión según la figura 7. La “fuga” se expresó en mbar.l/s.

Nº de Ensayo	Testigo	1	2	3	4
Fuga (mbar.L/s)	$4,6 \cdot 10^{-9}$	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$4,9 \cdot 10^{-9}$	$3,00 \cdot 10^{-9}$	$3,90 \cdot 10^{-9}$

- 30 Un supercondensador con una capacidad de 2600 F comprendiendo un dispositivo anti-sobrepresión conforme al presente ejemplo, realizado con una pastilla de paladio con un espesor de $100 \mu\text{m}$ y un diámetro de 3 mm mostró un tiempo de duración de 2000 horas. En comparación, un supercondensador análogo sin dispositivo anti-sobrepresión mostró un tiempo de duración de 1000 horas, siendo los dos supercondensadores utilizados en las mismas condiciones.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra un modo de realización de una membrana tubular, representado en la figura 9.

- 35 La figura 9 representa una vista esquemática en sección de un supercondensador. El supercondensador comprende una pared lateral cilíndrica 13, un fondo 14 y una tapa 4 que comprende una abertura 10 sobremontada por un borne hueco 11 y contiene un elemento bobinado 12 análogo al del ejemplo 1. El orificio 10 está destinado para la evacuación del hidrógeno que se forma en el transcurso del funcionamiento del supercondensador.

- 40 La membrana se encuentra en forma de un tubo 15 cerrado por uno de sus extremos y abierto por el otro extremo. El extremo abierto se encuentra frente a la abertura 10 de la tapa 4. El tubo 15 comprende un collarín 16 alrededor de su extremo abierto, mediante el cual se pega contra la pared interna de la tapa alrededor de la abertura 10 con la ayuda de una cola aislante. El tubo está constituido por una hoja de un material apropiado, por ejemplo una hoja de paladio.

- 45 Este modo de realización aumenta de forma substancial la superficie S de la membrana. Permite así aumentar el espesor de la membrana para mejorar su comportamiento mecánico, y/o aumentar el volumen de hidrógeno intercambiado.

REIVINDICACIONES

1. Supercondensador que comprende un recinto cerrado que está provisto de medios para intercambiar un gas con el medio exterior y en el cual están colocados dos electrodos de superficie específica elevada separados por un separador, estando el separador y los electrodos impregnados por un electrolito, **caracterizado por que** los medios para intercambiar un gas comprenden una membrana (2) permeable al hidrógeno y a sus isótopos e impermeable a las otras clases gaseosas que tienen una sección eficaz superior o igual a 0,3 nm, a una temperatura entre -50°C y 100°C, y **por que** la membrana tiene una superficie S (en m²) y un espesor e (en m), y está constituida por un material seleccionado entre los metales y las aleaciones metálicas cuya permeabilidad intrínseca Φ (en mol.m⁻¹s⁻¹.Pa^{-1/2}) es selectiva con relación al hidrógeno y presenta un valor tal como $10^{-15} \text{ mol.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2} \leq (\Phi^* S)/e \leq 10^{-9} \text{ mol.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$.
2. Supercondensador según la reivindicación 1, **caracterizado por que** $10^{-12} \text{ mol.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2} \leq (\Phi^* S)/e \leq 5 \cdot 10^{-10} \text{ mol.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$.
3. Supercondensador según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** los metales son seleccionados entre Pd, Nb, V, Ta, Ni y Fe, y **por que** las aleaciones metálicas son seleccionadas entre las aleaciones de un metal seleccionado entre Pd, Nb, V y Ta y por al menos otro metal seleccionado entre Pd, Nb, V, Ta, Fe, Al, Cu, Ru, Re, Rh, Au, Pt, Ag, Cr, Co, Sn, Zr, Y, Ni, Ce, Ti, Ir, y Mo.
4. Supercondensador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la membrana (2) lleva en al menos una de sus superficies una capa adicional (1, 3) de un material permeable al hidrógeno cuyos límites no van más allá de los límites de la membrana (2).
5. Supercondensador según la reivindicación 4, **caracterizado por que** la membrana (2) lleva dos capas adicionales (1, 3) constituidas por el mismo material permeable al hidrógeno o dos capas adicionales constituidas por materiales diferentes.
6. Supercondensador según la reivindicación 4 o 5, **caracterizado por que** el material permeable al hidrógeno de la o de las capas adicionales (1, 3) es seleccionado entre los polímeros, las cerámicas, el carbono y los metales.
7. Supercondensador según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado por que** el material permeable al hidrógeno de la capa o de las capas adicionales (1, 3) es un metal o una aleación metálica y **por que** la membrana (2) tiene una superficie de 0,0007 mm² a 100 mm², un espesor de 0,03 μm a 10 μm y **por que** la relación de S/e varía de 0,025 mm²/μm a 0,1 mm²/μm.
8. Supercondensador según la reivindicación 7, **caracterizado por que** el material permeable al hidrógeno de la capa o de las capas adicionales (1, 3) es el paladio y por que la membrana (2) tiene una superficie de 0,0015 mm² a 1 mm² y por que la relación de S/e varía de 0,05 mm²/μm a 0,1 mm²/μm.
9. Supercondensador según la reivindicación 4, **caracterizado por que** uno al menos de los elementos entre la membrana (2) y la o las capas adicionales (1, 3) es una material sinterizado.
10. Supercondensador según la reivindicación 9, **caracterizado por que** al menos una capa adicional (1, 3) es un material sinterizado con un espesor superior a 0,3 mm y **por que** la membrana (2) es una membrana de paladio o de una aleación de paladio-plata con un espesor de 0,03 μm a 10 μm, una superficie de 0,0015 mm² a 10 mm² y en la cual la relación de S/e varía de 0,05 mm²/μm a 1 mm²/μm.
11. Supercondensador según la reivindicación 6, **caracterizado por que** el material permeable al hidrógeno de la o de las capas adicionales (1, 3) es un polímero o una mezcla de polímeros que tienen un espesor superior a 0,05 mm y **por que** la membrana (2) es una membrana de paladio o de una aleación de paladio-plata que tiene un espesor de 0,03 μm a 1 μm, una superficie de 0,003 mm² a 1 mm² y en la cual la relación de S/e varía de 0,09 mm²/μm a 1 mm²/μm.
12. Supercondensador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la membrana (2) es una membrana autosoportada.
13. Supercondensador según la reivindicación 12, **caracterizado por que** la membrana (2) tiene un espesor superior o igual a 5 μm.
14. Supercondensador según la reivindicación 12 o 13, **caracterizado por que** la membrana (2) tiene una superficie comprendida entre 0,15 mm² y 100 mm², un espesor de 5 μm a 100 μm y **por que** la relación de S/e varía de 0,03 mm²/μm a 1 mm²/μm.
15. Supercondensador según la reivindicación 13, **caracterizado por que** la membrana (2) es una membrana de paladio y **por que** la misma tiene una superficie comprendida entre 0,25 mm² y 10 mm² y **por que** la relación de S/e

varía de $0,05 \text{ mm}^2/\mu\text{m}$ a $0,1 \text{ mm}^2/\mu\text{m}$.

16. Supercondensador según la reivindicación 15, **caracterizado por que** la membrana (2) tiene un espesor de $25 \mu\text{m}$, una superficie de $1,5 \text{ mm}^2$ y por que la relación de S/e es de $0,06 \text{ mm}^2/\mu\text{m}$.
- 5 17. Supercondensador según la reivindicación 12, **caracterizado por que** la membrana (2) está constituida por una película de un metal seleccionado entre el Nb, V y Ta con un espesor superior o igual a $5 \mu\text{m}$, colocada entre dos películas continuas de paladio con un espesor inferior a $1 \mu\text{m}$.
18. Supercondensador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la membrana (2) es una membrana no autosoportada, constituida por una película de paladio o de níquel que tiene un espesor inferior a $5 \mu\text{m}$.
- 10 19. Supercondensador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la membrana (2) es una membrana no autosoportada constituida por una película de metal seleccionado entre el Nb, V, Ta y Fe, que tiene un espesor inferior a $5 \mu\text{m}$, colocada entre dos películas continuas de paladio con un espesor inferior a $1 \mu\text{m}$.
- 15 20. Supercondensador según la reivindicación 3, **caracterizado por que** la aleación es seleccionada entre $\text{Pd}_{75}\text{Ag}_{25}$, Pd_{92}Y_8 , $\text{Pd}_{93,5}\text{Ce}_{6,5}$, $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40}$, $\text{V}_{85}\text{Ni}_{15}$ estabilizadas con 0,05% de Itrio o de Titanio, $\text{V}_{53}\text{Ti}_{26}\text{Ni}_{21}$, $\text{V}_{50}\text{Nb}_{50}$, $\text{V}_{13}\text{Cr}_{11}\text{Al}_3\text{Ti}_{73}$, $\text{Nb}_{56}\text{Ti}_{23}\text{Ni}_{21}$, $\text{Nb}_{68}\text{Ti}_{17}\text{Ni}_{15}$ y $\text{Nb}_{99}\text{Zr}_1$.
21. Supercondensador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la membrana (2) es un tubo (15) metálico cerrado por uno de sus extremos, abierto por el otro extremo y colocado en el recinto de tal forma que su extremo abierto sea fijado a los medios para intercambiar un gas.
- 20 22. Supercondensador según la reivindicación 1, **caracterizado por que** los medios para intercambiar un gas se encuentran en forma de una abertura (10) en el recinto.
23. Supercondensador según la reivindicación 22, **caracterizado por que** la membrana (2) está constituida por una pastilla de metal o por una aleación metálica, fijada alrededor de la indicada abertura (10) mediante soldadura, soldadura por medio de un metal, soldadura por difusión, o engastado.

Fig. 1

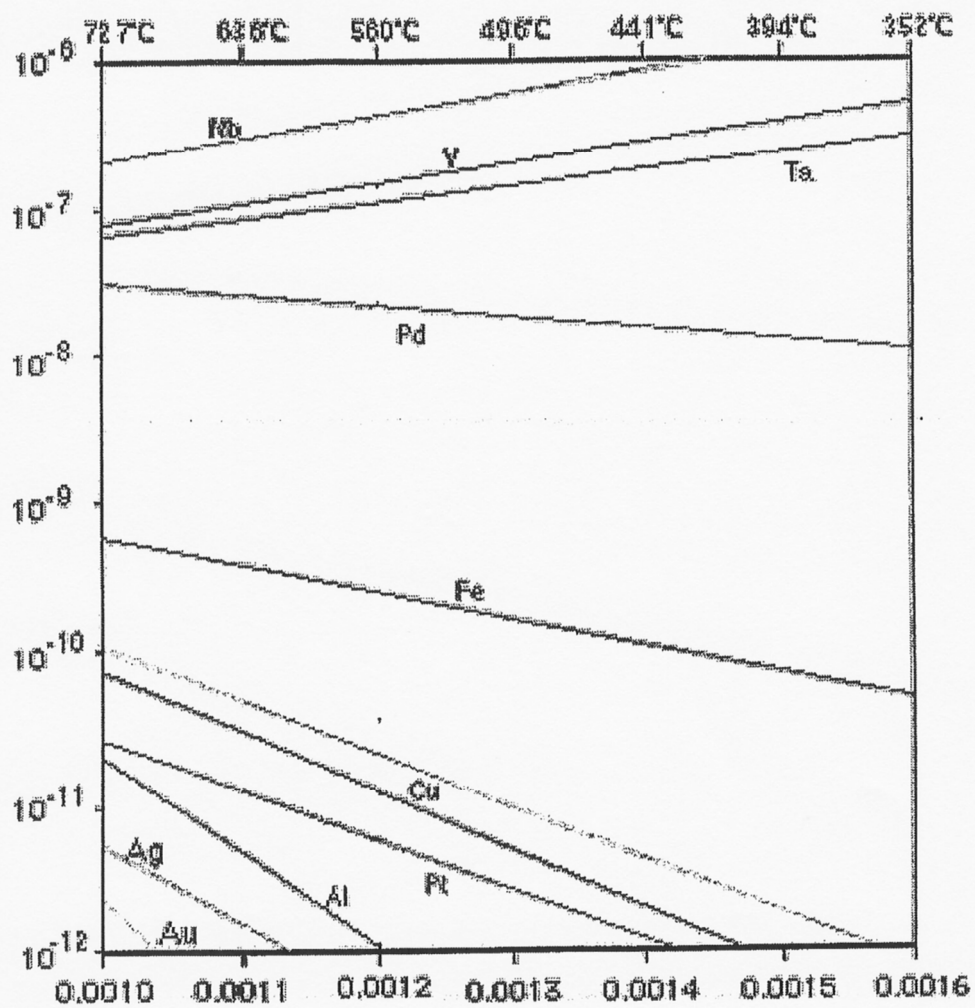


Fig. 2

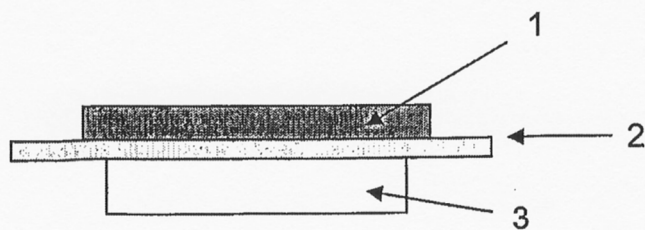


Fig. 3

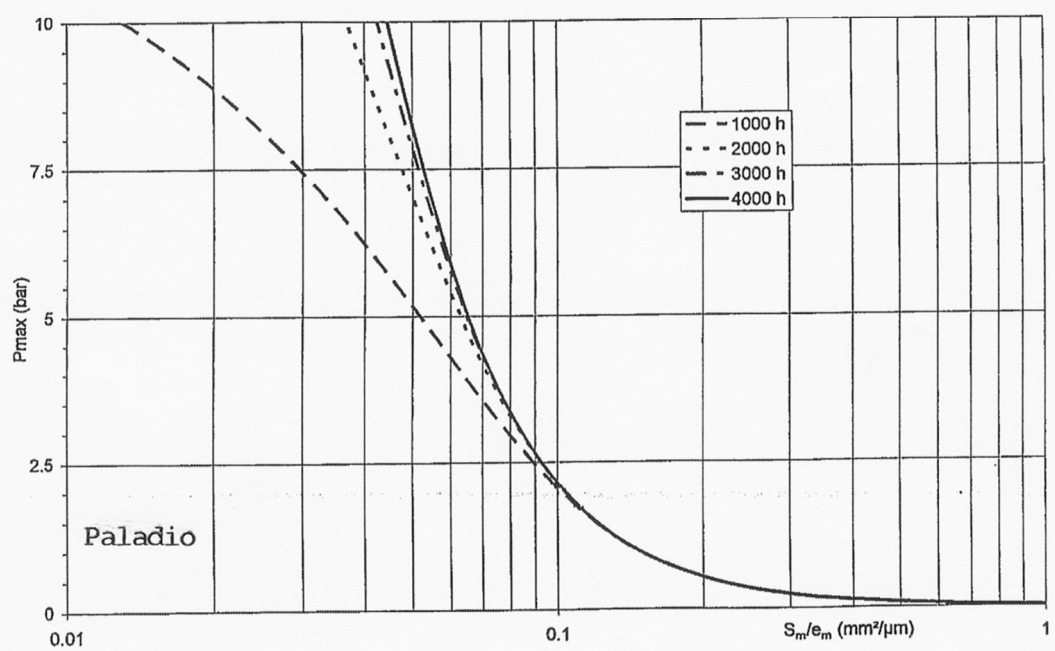


Fig. 4

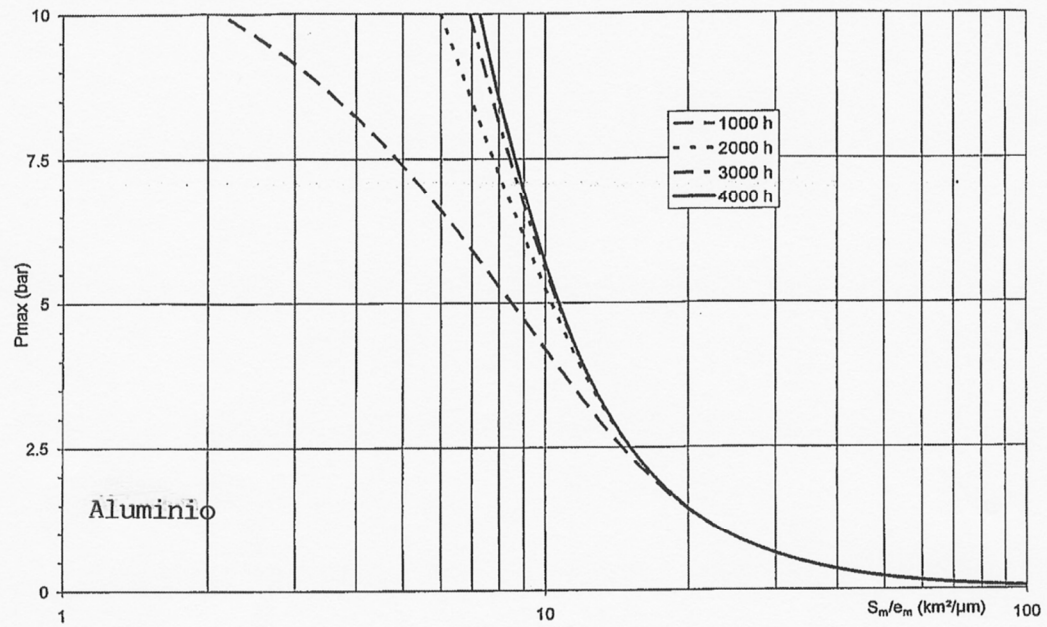


Fig. 5

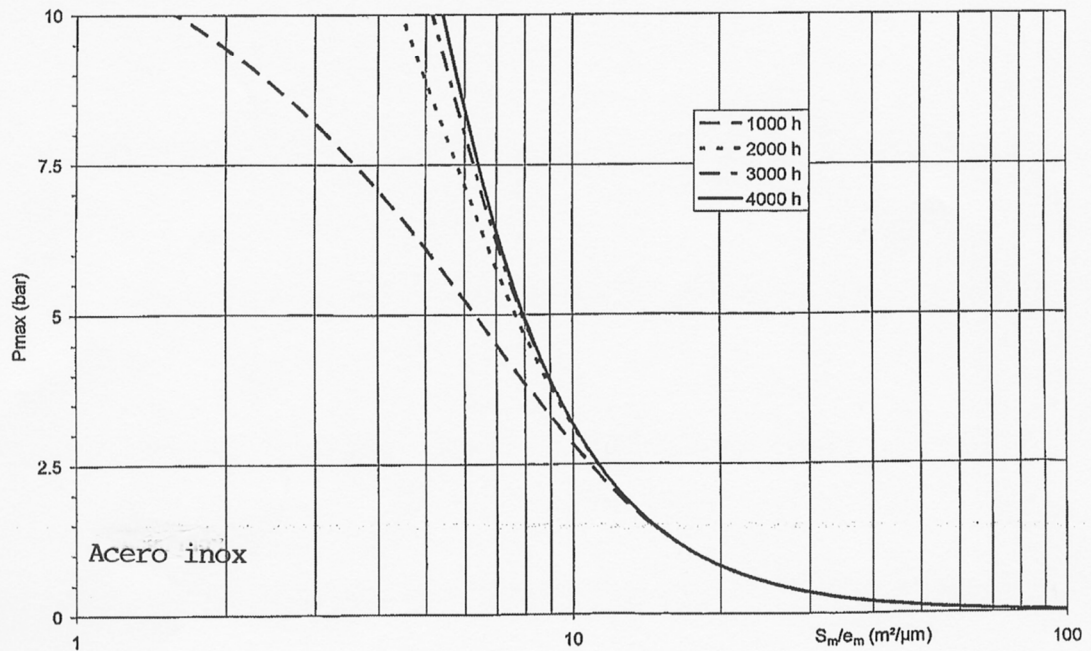


Fig. 6

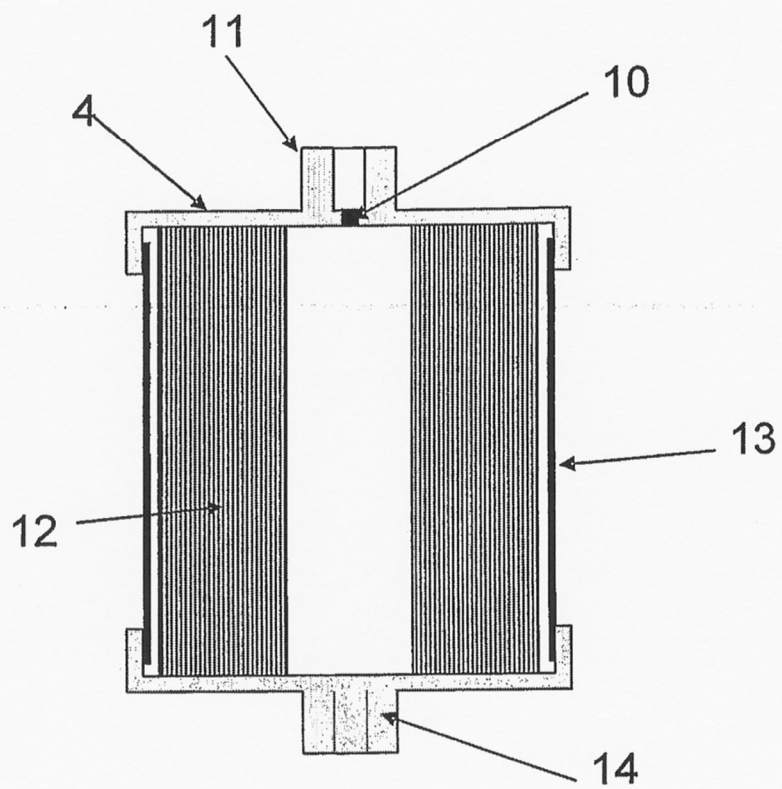


Fig. 7

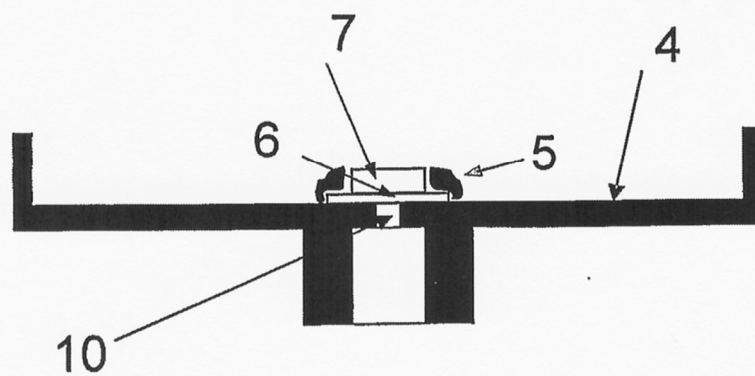


Fig. 8

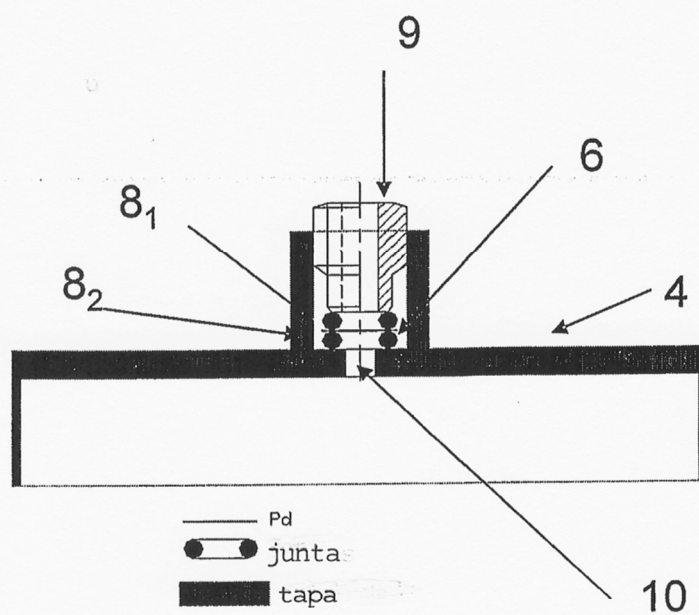


Fig. 9

