

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 533**

51 Int. Cl.:

H01G 9/00 (2006.01)

H01G 11/62 (2013.01)

H01G 11/84 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.04.2012 PCT/FR2012/050837**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.12.2012 WO12172211**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2012 E 12725858 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 2718944**

54 Título: **Procedimiento de ensamblaje de un supercondensador híbrido con litio**

30 Prioridad:

09.06.2011 FR 1155048

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.11.2017

73 Titular/es:

BLUE SOLUTIONS (25.0%)

Odet

29500 Ergué Gabéric, FR;

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE (CNRS) (25.0%);

UNIVERSITÉ FRANÇOIS RABELAIS (25.0%) y

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS (25.0%)

72 Inventor/es:

ANOUTI, MÉRIÈM;

LEMORDANT, DANIEL;

LOTA, GRZEGORZ;

DECAUX-MOUEZA, CÉLINE;

RAYMUNDO-PINERO, ENCARNACION;

BEGUIN, FRANÇOIS y

AZAIS, PHILIPPE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 641 533 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

Procedimiento de ensamblaje de un supercondensador híbrido con litio

5 La presente invención es relativa a un procedimiento de ensamblaje de un sistema electroquímico híbrido.

Se sabe, en la técnica anterior, que un supercondensador híbrido, que combina los principios de almacenamiento de una batería secundaria litio-ión y de un condensador con doble capa electroquímica (EDLC) posee una densidad de energía más elevada, generalmente del orden de 7 Wh.kg^{-1} , que un EDLC estándar. Una célula simétrica de un EDLC estándar está compuesta de dos electrodos capacitivos idénticos. La diferencia de potencial de tal célula no cargada es de 0 V, y aumenta linealmente con el tiempo durante la carga galvanostática de la célula. Durante la carga, el potencial del electrodo positivo aumenta linealmente y el potencial del electrodo negativo disminuye linealmente. Durante la descarga, la tensión de célula disminuye linealmente. Los EDLC simétricos industriales que funcionan en medio orgánico tienen habitualmente una tensión nominal del orden de 2,7 V. Por el contrario, el electrodo de tipo batería de litio se caracteriza por un potencial casi constante durante la carga y la descarga del sistema. A fin de incrementar la tensión de funcionamiento de un supercondensador, es posible sustituir el electrodo negativo de un EDLC por un electrodo carbonado de tipo "batería de litio".

El documento WO2010/023185 describe un acumulador recargable de litio ión que comprende un electrodo negativo a base de grafito, un electrodo positivo cuya materia activa es el LiFePO_4 . El electrolito es un líquido iónico que comprende un anión y un catión y que comprende además un aditivo orgánico que es el carbonato de vinilileno (VEC).

Los principales problemas a resolver en este tipo de supercondensador híbrido son la formación de la capa de pasivación y la intercalación/inserción del litio en el electrodo negativo. En un primer tiempo, la pasivación del electrodo negativo permite la formación, en este electrodo, de una capa intermedia durante un primer ciclo de carga particular. En presencia de esta capa de pasivación, los iones de litio son desolvatados antes de intercalarse/insertarse en el electrodo negativo. La presencia de una capa de pasivación bien formada permite evitar la exfoliación del electrodo negativo en carbono durante el ciclo del sistema. El litio está intercalado/insertado en el electrodo negativo hasta alcanzar una composición $\text{Li}_{\sim 0,5}\text{C}_6$. Así, el potencial del electrodo negativo se queda relativamente estable durante las cargas/descargas sucesivas del supercondensador híbrido.

En el estado de la técnica, diferentes soluciones son habitualmente retenidas para realizar la capa de pasivación e intercalar/insertar una cantidad suficiente de iones de litio en el electrodo negativo:

35 i) utilizar una fuente de litio metálico para evitar empobrecer el electrolito como se describe por ejemplo en la solicitud de patente EP-A1-1 400 996;

40 ii) realizar la intercalación/inserción *ex situ* del litio en el material activo de electrodo, por ejemplo por trituración reactiva;

45 iii) saturar las funciones de superficie del electrodo positivo en carbono activado mediante una solución electrolítica que contiene unos iones de litio, por ejemplo mediante una solución acuosa de LiOH como se propone en la solicitud de patente JP 2008-177263. El litio contenido en el electrodo positivo permite después realizar la intercalación/inserción en el electrodo negativo sin empobrecimiento del electrolito.

50 El inconveniente de la utilización de litio metálico es que es particularmente costosa y restrictiva industrialmente. Además, en presencia de disolvente orgánico, el litio metálico puede dar lugar a una pérdida de control térmico, y por lo tanto plantear problemas de seguridad.

La realización *ex situ* de un compuesto de intercalación/inserción del litio es también problemático: el material debe después puede ser manipulado en vista a la fabricación del sistema de almacenamiento de energía. Ahora bien, se conoce que estos materiales son particularmente reactivos frente al oxígeno, agua y nitrógeno.

55 Estas tres soluciones no son por lo tanto económicamente y/o técnicamente satisfactorias.

Se conoce también de la publicación «High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte» (V. Khomenko, E. Raymundo-Pinero et F. Béguin), publicada en Journal of Power Sources 177 (2008) 643-651, un procedimiento de ensamblaje de un supercondensador híbrido, es decir de un sistema electroquímico de almacenamiento de energía que comprende por un lado un electrodo negativo a base de carbono no poroso o poco poroso (grafito, por ejemplo), siendo dicho electrodo un electrodo clásicamente utilizado como ánodo en las baterías de litio, y por otro lado un electrodo positivo típicamente utilizado en los condensadores de doble capa electroquímica, es decir a base de carbono nanoporoso, en la que la intercalación/inserción del litio al electrodo negativo está realizada con la ayuda de la sal de litio que se encuentra en el electrolito. Sin embargo, las células utilizadas son unas células de laboratorio que ofrecen un depósito de electrolito suficientemente importante para que, durante la intercalación/inserción del litio en el electrodo negativo, la conductividad y la composición del

electrolito permanezcan sin cambios. En el caso de sistemas más compactos, se limita el volumen de electrolito y la intercalación/inserción del litio en el electrodo negativo empobrece el electrolito, lo que genera una disminución de los rendimientos del sistema.

- 5 Los inventores han puesto a punto un supercondensador híbrido que permite superar los inconvenientes del estado de la técnica.

10 En particular, los inconvenientes de las soluciones propuestas en la técnica anterior se superan, según el procedimiento conforme a la presente invención, utilizando, como en la última publicación citada, la sal de litio del electrolito para realizar la intercalación/inserción del litio en el electrodo negativo, pero incrementando en gran medida la concentración en iones de litio del electrolito para después aceptar su empobrecimiento. Como el empobrecimiento en iones tiene un impacto sobre la conductividad, la cantidad y la concentración de electrolito se seleccionan para permitir aceptar este empobrecimiento conservando al mismo tiempo una conductividad del electrolito compatible con un sistema potente de almacenamiento de la energía. Una parte de los iones Li^+ contenidos en el electrolito se utiliza para formar la capa de pasivación y el compuesto de intercalación/inserción $\text{Li}_{\sim 0,5}\text{C}_6$ en el electrodo negativo.

20 Esta invención no se consideró antes por el experto en la materia, que no ha sido animado a introducirse en esta vía, en particular porque no es evidente obtener una concentración suficientemente fuerte en iones Li^+ con un electrolito clásico (por ejemplo con el compuesto iónico clásico LiPG_6 , los disolventes de electrolitos clásicos se saturan en condiciones normales a aproximadamente 1,5 mol/L, que es una concentración demasiado baja para que el empobrecimiento de la solución sea aceptable en términos de conductividad y de cantidad de iones presentes en la solución.

25 La presente invención tiene por lo tanto como objeto un procedimiento de elaboración de un supercondensador híbrido, comprendiendo dicho procedimiento al menos una etapa de ensamblaje de un electrodo negativo a base de al menos un material carbonado no poroso y de un electrodo positivo a base de al menos un material carbonado poroso, estando dichos electrodos separados el uno del otro mediante un separador impregnado de un electrolito líquido que comprende al menos una sal de litio en solución en al menos un disolvente, y después al menos una primera etapa de carga, estando dicho procedimiento caracterizado por que:

- 30 a) la concentración en litio iónico dentro del electrolito líquido antes de la primera etapa de carga es superior o igual a 1,6 mol/l,
- 35 b) la sal de litio de electrolito líquido comprende al menos un 50% en masa de una sal seleccionada entre la bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI) y sus derivados, tales como la bis(fluorosulfonil)imida de litio (KIFSI) y la bis(pentafluorometilsulfonil)imida de litio (LiBETI);
- 40 c) el disolvente del electrolito líquido comprende al menos un 80% en volumen de un disolvente seleccionado entre los alquilcarbonatos cíclicos, en particular seleccionados entre el etilencarbonato (EC) y el propilencarbonato (PC), los alquilcarbonatos acíclicos, en particular seleccionados entre el dimetilcarbonato (DMC), el dietilcarbonato (DEC) y el metil-isopropilcarbonato (MiPC), las lactonas (tales como las beta- y gamma-lactonas y las caprolactonas), los ésteres como el acetato de etilo y el etilbutirato (EB), los oxalanos como el dimetoxietano (DME), y sus mezclas; entendiéndose que dicho disolvente comprende al menos un 20% en volumen de etilencarbonato;
- 45 d) el material carbonado poroso del electrodo positivo se selecciona entre los materiales en los que la dimensión media de los poros es superior a 0,7 nm y que tienen una superficie específica superior a 700 m^2/g , en particular que varía de 700 a 2000 m^2/g aproximadamente (método B.E.T.);
- 50 e) el material carbonado no poroso del electrodo negativo se selecciona entre los materiales aptos para intercalar/insertar los iones de litio y que tienen una superficie específica inferior o igual a 150 m^2/g ; en particular 80 m^2/g ;
- 55 f) después de la etapa de ensamblaje, la carga de dicho supercondensador se realiza en varias etapas de carga sucesivas hasta una tensión máxima (U_{max}) comprendida entre 4 y 5 Voltios y a una densidad de corriente que varía de 10 mA/g a 400 mA/g; estando cada etapa de carga separada de la etapa de carga siguiente por una etapa intermedia de autodescarga o de descarga a una corriente inferior a 5 mA/g.

60 En un modo de realización preferido, las etapas de carga sucesivas están, por otro lado, separadas por unas etapas de autodescarga.

65 Según la invención, el conjunto de las etapas de carga sucesivas y de las etapas de autodescarga o de descarga de baja corriente (también denominadas etapas de relajación) de la etapa f) se denomina ciclo de formación. Según el procedimiento conforme a la presente invención, el ciclo de formación conduce a la formación de la capa de pasivación y a la intercalación/inserción de los iones de litio en el electrodo negativo. Las etapas de cargas sucesivas conducen al consumo de los iones de litio contenido en el electrolito y a una disminución de su

concentración.

Se elige efectuar varias etapas sucesivas de descarga a muy baja corriente o en autodescarga a fin de poder alcanzar un tiempo total de carga que permite la intercalación/inserción del litio en el electrodo negativo. En el caso particular del grafito, la intercalación del litio conduce a la formación del compuesto de intercalación $\text{Li}_{\sim 0,5}\text{C}_6$. Así, cuando el supercondensador está en funcionamiento, el potencial del electrodo negativo permanece relativamente estable.

La figura 1 anexa representa la evolución de la conductividad (mS/cm) en función de la concentración (mol/l) de un electrolito líquido que contiene LiTFSI en una mezcla EC/DMC (1/1, v/v) durante el proceso de almacenamiento de energía en un supercondensador conforme a la invención. Esta figura muestra que la concentración en iones de litio del electrolito se elige como muy elevada (punto B) con respecto a la concentración óptima (punto A). Los ciclos de carga/relajación de la etapa f) permiten la formación de la capa de pasivación y de intercalar/insertar los iones de litio en el electrodo negativo. Estos ciclos conllevan una disminución de la concentración del electrolito hasta el punto A (óptimo). Se puede así, gracias al procedimiento conforme a la invención, obtener un supercondensador que funciona correctamente y cuyos rendimientos no se degradan, soportando al mismo tiempo una diferencia de potencial importante, en particular superior a 4 V. Así, al final de la etapa de formación, la cantidad de iones de litio intercalada en el electrodo negativo es suficiente para permitir que el potencial del sistema permanezca relativamente constante durante su funcionamiento. El procedimiento conforme a la invención permite acceder a supercondensadores que tienen una densidad de energía mucho más importante que los supercondensadores de doble capa electroquímica del estado de la técnica.

Según una forma de realización preferida de la invención, la concentración en litio iónico dentro del electrolito líquido antes de la primera etapa de carga es superior o igual a 2,0 mol/l aproximadamente.

También según una forma de realización preferida de la invención, el electrolito líquido se selecciona entre los pares sal de litio/disolvente(s) siguientes:

- i) LiTFSI / mezcla EC/DMC (1/1; v/v);
- ii) LiFSI / mezcla EC/DMC (1/1; v/v);
- iii) LiBETI / mezcla EC/DMC (1/1; v/v);
- iv) LiTFSI / mezcla EC/EB/DMC (1/1/3; v/v/v),
- v) LiTFSI / mezcla EC/MiPC/DMC (2/1/3; v/v/v);
- vi) LiTFSI / mezcla EC/DME (1/2; v/v).

De manera clásica, el compuesto iónico litiado (compuesto que, en un disolvente, se disocia para formar unos iones Li^+), y el disolvente se seleccionan de manera que el electrolito tenga un producto de Walden lo más elevado posible a la temperatura de puesta en presencia (en particular 20°C a 25°C). El producto de Walden $\Lambda\eta$ es el producto de la viscosidad (η en mPa.s) por la conductividad molar del compuesto ($\Lambda = \sigma/C$ en $\text{mS.cm}^{-1}(\text{mol.L}^{-1})^{-1}$). La tabla 1 siguiente presenta el producto de Walden para diferentes electrolitos líquidos a base de LiTFSI, utilizables según el procedimiento de la invención, en comparación con el de un electrolito líquido a base de LiPF_6 solo en una mezcla de disolventes ya conocida:

Tabla

Sal: LiTFSI	Conductividad a 20°C	Viscosidad a 25°C	$\Lambda\eta$
EC/DMC	9,3	3,52	32,7
EC/EB/3DMC	9,08	3,58	32,5
2EC/MiPC/3DMC	9,83	3,46	34,0
EC/2DME	18,1	3,0	54,3
EC/DEC	6,8	3,25	22,1
EC/PC/3DMC	8	3,56	28,5
Sal: LiPF_6	Conductividad a 20°C	Viscosidad a 25°C	$\Lambda\eta$
EC/DMC	11,20	3,50	39,2
EC/PC/3DMC	10,58	3,56	37,6

P.d.: En esta tabla, las proporciones de los disolventes utilizados en mezcla se dan en volumen, por ejemplo EC/DMC significa que el disolvente está constituido de una mezcla de volúmenes iguales de EC y de DMC.

Como se observa en esta tabla, los valores de los pares seleccionados son del mismo orden de tamaño que los electrolitos habituales, lo que confirma su interés para la aplicación.

Además de las sales de litio mencionadas anteriormente en el punto b) durante la presentación de la invención (sales de litio principales), el electrolito líquido utilizable según el procedimiento conforme a la invención puede además contener LiPF_6 a título de sal de litio adicional.

5 Cuando el electrolito líquido contiene LiPF_6 a título de sal de litio adicional, éste está presente en el electrolito en una cantidad másica inferior a la de las sales de litio definidas anteriormente en el punto b), representando esta cantidad como máximo la cuarta parte de la cantidad molar de sales de litio mencionadas en el punto b), y preferentemente del 1 al 10% en masa con respecto a la masa de sales de litio mencionadas en el punto b) anterior. La presencia de esta sal de litio adicional es ventajosa en la medida en la que permite hacer pasivo el colector de aluminio del electrolito positivo.

15 El material carbonado poroso del electrodo positivo se selecciona preferentemente entre el carbono derivado de carburo (DCD), los nanotubos de carbono poroso, los negros de carbonos porosos, las fibras de carbono porosas, las cebollas de carbono, los carbonos procedentes de coque (cuya porosidad se incrementa por carga). Según una forma de realización preferida de la invención, la superficie específica del material carbonado poroso del electrodo positivo varía de 1200 a 1800 m^2/g aproximadamente (método B.E.T.).

20 La densidad del material carbonado poroso del electrodo positivo varía preferentemente de 0,5 a 0,8 g/cm^3 .

El porcentaje de oxígeno en el material carbonado poroso del electrodo positivo es preferentemente inferior al 2% en masa.

25 El electrodo positivo tiene preferentemente un grosor que varía de 70 a 120 μm aproximadamente.

El material carbonado no poroso del electrodo negativo se selecciona entre los materiales que permiten la intercalación/inserción del litio. El material carbonado no poroso del electrodo negativo se selecciona preferentemente entre el grafito, los carbonos de baja temperatura (duros o blandos), el negro de carbono, los nanotubos de carbono no poroso y las fibras de carbono no porosas.

30 La densidad del material carbonado no poroso del electrodo negativo varía preferentemente de 1,0 a 1,9 g/cm^3 . La superficie específica (método B.E.T) del material carbonado no poroso del electrodo negativo es preferiblemente inferior a 50 m^2/g aproximadamente.

35 El electrodo negativo tiene preferentemente un grosor que varía de 40 a 70 μm aproximadamente.

Según una forma de realización preferida de la invención, la relación entre la masa del electrodo positivo y la del electrodo negativo es superior o igual a 1. Esta relación M_{E+}/M_{E-} varía preferentemente de 1 a 5, ambos inclusive. Según una forma de realización muy particularmente preferida de la invención, la relación M_{E+}/M_{E-} es igual a 1. Esta relación se optimiza preferentemente con el fin de obtener el mismo número de carga a nivel de los electrodos positivos y negativos.

45 Además del material carbonado (poroso del electrodo positivo y no poroso del electrodo negativo), los electrodos positivo y/o negativo comprenden generalmente al menos un aglutinante, y eventualmente al menos un agente que confiere una conductividad electrónica.

El aglutinante se puede seleccionar entre los aglutinantes orgánicos clásicamente conocidos por el experto en la técnica y electroquímicamente estables hasta un potencial de 5 V frente a Li. Entre tales aglutinantes, se pueden citar en particular:

- 50 - los homopolímeros y los copolímeros de fluoruro de vinilideno, tales como el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF),
- los copolímeros de etileno, de propileno y de un dieno,
- 55 - los homopolímeros y los copolímeros de tetrafluoroetileno,
- los homopolímeros y los copolímeros de N-vinilpirrolidona,
- los homopolímeros y los copolímeros de acrilonitrilo,
- 60 - los homopolímeros y los copolímeros de metacrilonitrilo,
- etc.

65 Cuando está presente, el aglutinante representa preferentemente del 5 al 15% en masa aproximadamente con respecto a la masa total el electrodo.

El agente que confiere unas propiedades de conducción electrónica puede ser un carbono, preferentemente seleccionado entre los negros de carbono, tales como el negro de acetileno, los negros de carbono de alta superficie específica tales como los productos vendidos bajo la denominación de Ketjenblack® EC-600JD por la compañía AKZO NOBEL, unos nanotubos de carbono, grafito, o mezclas de estos materiales. Puede también tratarse de una dispersión acuosa de negro de carbono o de grafito tal como el producto vendido bajo la denominación comercial de Electrodag® EN-012 por la compañía ACHESON. También se pueden utilizar otros productos.

Según la invención, el material que confiere unas propiedades de conducción electrónica representa preferentemente del 1 al 10% en masa aproximadamente con respecto a la masa total del electrodo.

Según la invención, el material compuesto que constituye los electrodos se deposita preferentemente sobre un colector de corriente, tal como un colector de corriente de cobre para el electrodo negativo y de aluminio para el electrodo positivo.

La temperatura de realización del procedimiento conforme a la invención puede ser la temperatura ambiente, pero puede también ser una temperatura más elevada que la temperatura ambiente (por ejemplo, comprendida entre 25°C y 70°C) para aumentar la solubilidad del compuesto litiado en el disolvente utilizado. Según una variante, el procedimiento conforme a la invención se realiza a una temperatura superior o igual a 35°C. Así, los ciclos de carga/relajación para formar la capa de pasivación e intercalar/insertar el litio en el electrodo negativo son realizados a una temperatura superior o igual a 35°C. Esto permite acelerar la formación de la capa de pasivación.

El electrolito líquido utilizable según el procedimiento conforme a la invención puede contener además uno o varios co-disolventes destinados a aumentar la conductividad iónica y extender la temperatura de utilización, siendo tales co-disolventes seleccionados entre unos ésteres de alquilo tales como el acetato de etilo, el propanoato de metilo, el propanoato de etilo, el butirato de etilo, el butirato de metilo, etc., y sus mezclas. Cuando se utilizan, el o los co-disolventes representan preferentemente del 20 al 80% en volumen con respecto a la masa total del electrolito líquido. Estos co-disolventes permiten en particular mejorar los rendimientos en frío del supercondensador.

Según una forma de realización preferida de la invención, la duración de las etapas de relajación entre cada una de las etapas de carga sucesivas de la etapa f) varía de 1 a 3 horas aproximadamente.

Según una forma de realización particularmente preferida de la invención, la etapa f) comprende las sub-etapas siguientes:

1) una sub-etapa 1 descarga a una densidad de corriente comprendida entre 10 y 400 mA/g hasta una tensión U_{max1} comprendida entre 4,0 V y 5 V, ambos inclusive, seguida de un periodo de relajación de una duración de 1 hora como mínimo.;

2) una sub-etapa 2 descarga a una densidad de corriente comprendida entre 10 y 400 mA/g hasta una tensión $U_{max2} > U_{max1}$ y ≤ 5 V, seguida de un periodo de relajación de una duración de 1 hora como mínimo;

3) una sub-etapa 3 descarga a una densidad de corriente comprendida entre 10 y 400 mA/g hasta una tensión $U_{max3} > U_{max2}$ y ≤ 5 V, seguida de un periodo de relajación de una duración de 1 hora como mínimo;

4) una sub-etapa 4 descarga a una densidad de corriente comprendida entre 10 y 400 mA/g hasta una tensión $U_{max4} > U_{max3}$ y ≤ 5 V, seguida de un periodo de relajación de una duración de 1 hora como mínimo;

5) una sub-etapa 5 descarga a una densidad de corriente comprendida entre 10 y 400 mA/g hasta una tensión $U_{max5} > U_{max4}$ y ≤ 5 V, seguida de un periodo de relajación de una duración de 1 hora como mínimo.

La sub-etapa 5) del ciclo de formación se puede repetir hasta la obtención de un potencial estable próximo de 0 V al electrodo negativo en el caso de una célula de 3 electrodos en el que se puede seguir el potencial de cada electrodo del sistema puede. En el caso de una célula de 2 electrodos, el ciclo de formación se detiene o bien en función de los resultados obtenidos en célula de 3 electrodos, o bien cuando la tensión en final del periodo de relajación es la misma de una sub-etapa a la otra, indicando una estabilización del potencial del electrodo negativo.

En el caso particular del grafito, la sub-etapa 5) se puede repetir hasta la obtención de un potencial estable del electrodo negativo próximo a 0,1 V frente a Li^+/Li . La realización de la etapa f) del procedimiento conforme a la invención permite entonces formar el compuesto de intercalación $Li_{\sim 0,5}C_6$ en el electrodo negativo.

Los ciclos de carga/relajación pueden también comprender más o menos etapas de lo que se ha descrito aquí, pudiendo variar también las tensiones de carga.

La presente invención se ilustra por los ejemplos siguientes, a los que no está no obstante limitada.

Se señalará que el producto procedente del procedimiento según la invención comprende unos electrodos tales como se describen en los puntos d) y e) de la reivindicación 1, comprendiendo un electrolito una sal de litio y un disolvente tales como se describen en los puntos b) y c) de la reivindicación 1. Por el contrario, la concentración en litio en el electrolito del producto final puede ser inferior al límite definido en la reivindicación.

Se señala también que el electrodo negativo del producto final es un electrodo de grafito y que el compuesto de intercalación formado está preferentemente próximo a la fase II de intercalación, es decir $\text{Li}_{-0.5}\text{C}_6$.

Ejemplo 1

Se ha realizado un supercondensador híbrido según el procedimiento siguiente, conforme a la invención:

- Electrodo positivo: un 80% en masa de carbono activado poroso (Superficie específica (S_{BET}) = 1670 m^2/g); un 10% en masa de PVDF, un 10% en masa de negro de carbono. Este material compuesto de electrodo se ha revestido sobre un colector de corriente de aluminio que tiene un grosor de 30 μm . Grosor del revestimiento (después del secado y del calandrado): 100 μm .

- electrodo negativo: un 91% en masa de grafito vendido bajo la denominación comercial de SLP30 por la compañía TIMCAL, un 8% en masa de PVDF, un 1% en masa de negro de carbono. Este material compuesto de electrodo se ha revestido sobre un colector de cobre. Grosor del revestimiento: 50 μm .

- electrolito utilizado: LiTFSI 2 mol/l en una mezcla EC/DMC 1:1 (v/v)

- un electrodo de referencia Li^+/Li se ha añadido para seguir la evolución de los potenciales de los electrodos positivo y negativo. Se señala que este electrodo se ha integrado al ensamblaje sólo con el objetivo de efectuar unas mediciones y no pertenece integralmente a la invención.

Después del ensamblaje, el sistema se ha cargado según el ciclo de formación conforme a la invención que comprende unas etapas de carga por cronopotenciometría seguidas de periodo de relajación de 2 horas, como se describe en la figura 2 anexa en la que la tensión y los potenciales de electrodos (en voltios) dependen del tiempo (en segundos). Se trata de ciclos de carga (a 37,2 mA/g)/autodescarga. La tensión del sistema al final de los ciclos era de 4,2 V.

Las características del electrodo negativo se han seleccionado de manera que su potencial era del orden de 0,1 V frente a Li^+/Li después del final de los ciclos de carga/autodescarga, que corresponde aproximadamente a la fase II de intercalación del litio en el grafito.

Después, se han realizado unos ciclos galvanostáticos a $\pm 0,65\text{A/g}$ sobre el sistema entre $U_{\text{max}}=4,2\text{ V}$ y $U_{\text{min}}=1,5\text{V}$ a temperatura ambiente. Un ciclo galvanostático corresponde a una carga y una descarga del sistema.

El resultado de este ciclo se muestra en la figura 3 anexa en la que la capacidad gravimétrica ($n\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) se expresa en función del número de ciclos. La figura 4 anexa muestra la evolución de los potenciales (en V) de los dos electrodos y de la tensión (en V) en función del tiempo (en segundos) durante el primer ciclo y al final de 500 ciclos.

La autodescarga del sistema de dos electrodos también se ha medido después de 500 ciclos. La tensión se mantiene entonces a 4,2 V durante 30 minutos y después se registra la autodescarga (figura 5 anexa en la que la tensión (en V) depende del tiempo (en horas)).

Los rendimientos después de los ciclos de formación del sistema se presentan en la tabla 2 a continuación.

Ejemplo comparativo 1:

Se ha realizado un supercondensador simétrico no conforme a la invención según el modo siguiente:

- electrodo positivo: un 80% en masa de carbono activado poroso (Superficie específica (S_{BET}) = 1670 m^2/g); un 10% en masa de PVDF, un 10% en masa de negro de carbono. Este material compuesto de electrodo se ha revestido sobre un colector de corriente de aluminio que tiene un grosor de 30 μm . Grosor del revestimiento: 100 μm .

- electrodo negativo: es idéntico al electrodo positivo: un 80% en masa de carbono activado poroso (Superficie específica (S_{BET}) = 1670 m^2/g); un 10% en masa de PVDF, un 10% en masa de negro de carbono. Este material compuesto de electrodo se ha revestido sobre un colector de corriente de aluminio que tiene un grosor de 30 μm . Grosor del revestimiento: 100 μm .

Se señala que los dos electrodos son aquí idénticos al electrodo positivo del ejemplo 1.

- electrolito utilizado: LiTFSI 2 mol/l en una mezcla EC/DMC 1:1 (v/v)

- Se ha añadido un electrodo de referencia Li⁺/Li para seguir la evolución de los potenciales de los electrodos positivo y negativo.

5 Después del ensamblaje, se han realizado unos ciclos galvanostáticos sobre el sistema a $\pm 0,65$ A/g entre $U_{\max}=4,2$ V y $U_{\min}=1,5$ V a temperatura ambiente. El ciclaje galvanostático (0,65 A/g) no se puede realizar debido a la fuerte degradación del electrolito en el electrodo positivo. El potencial del electrodo positivo alcanza más de 5 V frente a Li⁺/Li como se muestra en la figura 6 anexa, sobre la cual la tensión y los potenciales de electrodo (en voltios) dependen del tiempo (en s.).

Los rendimientos del sistema se presentan en la tabla 2 siguiente.

Ejemplo comparativo 2:

15 Se ha realizado un supercondensador simétrico no conforme a la invención según el modo siguiente conforme al descrito en el ejemplo comparativo 1:

20 - electrodo positivo: un 80% en masa de carbono activado poroso (Superficie específica (S_{BET}) = 1670 m²/g); un 10% en masa de PVDF, un 10% en masa de negro de carbono. Este material compuesto de electrodo se ha revestido sobre un colector de corriente de aluminio que tiene un grosor de 30 μm . Grosor del revestimiento: 100 μm .

25 - electrodo negativo: idéntico al electrodo positivo: un 80% en masa de carbono activado poroso (Superficie específica (S_{BET}) = 1670 m²/g); un 10% en masa de PVDF, un 10% en masa de negro de carbono. Este material compuesto de electrodo se ha revestido sobre un colector de corriente de aluminio que tiene un grosor de 30 μm . Grosor del revestimiento: 100 μm

- electrolito utilizado: LiTFSI 2 mol/l en una mezcla EC/DMC 1:1 (v/v).

30 - se ha añadido un electrodo de referencia Li⁺/Li para seguir la evolución de los potenciales de los electrodos positivo y negativo.

35 Después del ensamblaje, se han realizado unos ciclos galvanostáticos sobre a $\pm 0,65$ A/g sobre el sistema entre $U_{\max}=2,5$ V y $U_{\min}=0$ V a temperatura ambiente. Los resultados se presentan en la figura 7 anexa, en la que la capacidad gravimétrica (en F/g) se lleva en función del número de ciclos (curva más alta).

Los rendimientos del sistema se presentan en la tabla 2 siguiente.

Ejemplo comparativo 3:

40 En este ejemplo, se ha preparado un supercondensador simétrico no conforme a la invención e idéntico al del ejemplo comparativo 2, pero se ha sustituido el electrolito por 1,6 mol/l de (LiTFSI + un 1% molar de LiPF₆) en una mezcla EC/DMC 1:1 (v/v). La tensión se ha limitado a 2,5 V también. El ciclaje galvanostático a $\pm 0,65$ A/g se ha realizado sobre el sistema a temperatura ambiente. Los resultados son presentados en la figura 7 (curva intermedia).

45 Los rendimientos del sistema se presentan en la tabla 2 siguiente.

Ejemplo comparativo 4:

50 En este ejemplo, se ha preparado un supercondensador simétrico no conforme a la invención e idéntico al del ejemplo comparativo 2 pero se ha sustituido el electrolito por 2 mol/l de (LiTFSI + 1% molar de LiPF₆) en una mezcla EC/DMC 1:1. Se ha limitado también la tensión a 2,5 V. El ciclaje galvanostático a $\pm 0,65$ A/g se ha realizado sobre el sistema a temperatura ambiente. Se presentan los resultados en la figura 7 anexa (curva más baja).

55 Los rendimientos del sistema se presentan en la tabla 2 siguiente.

Ejemplo comparativo 5:

60 En este ejemplo, se ha preparado un supercondensador simétrico no conforme a la invención e idéntico al del ejemplo comparativo 2, pero se ha sustituido el electrolito por TEABF₄ 1 mol/l en acetonitrilo.

Después del ensamblaje, se ha cargado el sistema limitando la tensión a 2,5 volts. El ciclaje galvanostático a $\pm 0,65$ A/g se ha realizado sobre el sistema a temperatura ambiente.

65 Los rendimientos del sistema se presentan en la tabla 2 siguiente.

Ejemplo comparativo 6:

Se ha realizado un supercondensador híbrido no conforme a la invención según el modo siguiente:

- 5 - Electrodo positivo: un 80% en masa de carbono activado poroso (Superficie específica (S_{BET}) = 1670 m²/g); un 10% en masa de PVDF, un 10% en masa de negro de carbono. Este material compuesto de electrodo se ha revestido sobre un colector de corriente de aluminio que tiene un grosor de 30 μm. Grosor del revestimiento: 100 μm.
- 10 - Electrodo negativo: un 91% en masa de grafito vendido bajo la denominación comercial de SLP30 por la compañía TIMCAL, un 8% en masa de PVDF, un 1% en masa de negro de carbono. Este material compuesto de electrodo se ha revestido sobre un colector de cobre. Grosor del revestimiento: 50 μm

Se señala que los electrodos positivo y negativo son idénticos a los del ejemplo 1.

- 15 - Electrolito utilizado: LiTFSI 2 mol/l + 1% LiPF₆ en una mezcla EC/DMC 1:1 (v/v)
- Se ha añadido un electrodo de referencia Li⁺/Li para seguir la evolución de los potenciales de los electrodos positivo y negativo.

- 20 Después del ensamblaje, el ciclo de formación, no conforme a la invención, consistió en una carga directa hasta 4,4 V seguida de un periodo de autodescarga de 2 horas. La evolución de la tensión y de los potenciales de electrodos (en V) en función del tiempo (en segundos) durante el ciclo de formación se muestra en la figura 8 anexa.

- 25 Se han realizado unos ciclos galvanostáticos sobre el sistema a ±0,65A/g entre $U_{max}=4,4V$ y $U_{min}=1,5V$ a temperatura ambiente. Se muestra el resultado del ciclaje galvanostático en la figura 9 anexa, en la que la capacidad gravimétrica (en F.g⁻¹) se expresa en función del número de ciclos.

Los rendimientos después del ciclo de formación del sistema se presentan en la tabla 2 siguiente.

- 30 Ejemplo 2 conforme a la invención

Se ha realizado un supercondensador híbrido conforme a la invención según el modo siguiente:

- 35 - Electrodo positivo: un 80% en masa de carbono activado poroso (Superficie específica (S_{BET}) = 1670 m²/g); un 10% en masa de PVDF, un 10% en masa de negro de carbono. Este material compuesto de electrodo se ha revestido sobre un colector de corriente de aluminio que tiene un grosor de 30 μm. Grosor del revestimiento: 100 μm.
- 40 - Electrodo negativo: un 91% en masa de grafito vendido bajo la denominación comercial de SLP30 por la compañía TIMCAL, un 8% en masa de PVDF, un 1% en masa de negro de carbono. Este material compuesto de electrodo se ha revestido sobre un colector de cobre. Grosor del revestimiento: 50 μm.

Se señala que los electrodos positivo y negativo son idénticos a los del ejemplo 1 y que, al contrario que en el ejemplo 1, ningún electrodo de referencia en litio metálico está presente en el sistema.

- 45 Electrolito utilizado: 2 mol/L LiTFSI + 1% molar LiPF₆ en una mezcla EC/DMC 1:1 (v/v).

- 50 Después del ensamblaje, el sistema se ha cargado según los ciclos de formación conformes a la invención que comprenden unas etapas de carga por cronopotenciometría seguidas de periodos de relajación de 2 horas, como se describe en la figura 2 anexa, en la que la tensión (en voltios) depende del tiempo (en segundos). Se trata de ciclos de carga (a 37,2 mA/g)/autodescarga. La tensión máxima del sistema era de 4,4 v.

La figura 10 anexa muestra la evolución de la tensión (en V) en función del tiempo (en segundos) durante unos ciclos de formación.

- 55 Se han realizado unos ciclos galvanostáticos sobre el sistema a ±0,65A/g entre $U_{max}=4,4V$ y $U_{min}=1,5V$ a temperatura ambiente. El resultado de este ciclaje se muestra en la figura 11 anexa en la que la capacidad gravimétrica (en F.g⁻¹) se expresa en función del número de ciclos.

Los rendimientos después de los ciclos de formación del sistema se presentan en la tabla 2 siguiente.

- 60 Los rendimientos de diferentes sistemas preparados en los ejemplos siguientes se presentan en la tabla 2 siguiente:

Tabla 2

Ejemplo	sistema	Electrolito	Capacidad gravimétrica (F/g) para 1 electrodo	Intervalo de funcionamiento U _{min} -U _{max} (V)	Densidad de energía max. (Wh/kg)	E ⁻ /E ⁺ (V frente a Li) después de la carga a U _{max}
Ej. 1	Híbrido (carbono activado / grafito)	2M LiTFSI EC/DMC	156 (estable)	1,5-4,2	83	0,105/ 4,305
Ej. comparativo 1	Simétrico (carbono activado/ carbono activado)	2M LiTFSI EC/DMC	No calculado – no funciona	0-4,2V	No calculado – no funciona	1,0/ 5,2
Ej. comparativo 2	Simétrico (carbono activado/ carbono activado)	2M LiTFSI EC/DMC	En disminución: 99 después 95 al final de 500 ciclos	0-2,5-V	18	1,88/4,31-
Ej. comparativo 3	Simétrico (carbono activado/ carbono activado)	1,6M LiTFSI + 1%M LiPF ₆ EC/DMC	En disminución: 98 después 94 al final de 500 ciclos	0-2,5V	18	-
Ej. comparativo 4	Simétrico (carbono activado/ carbono activado)	2M LiTFSI +1%M LiPF ₆ EC/DMC	En disminución: 95 después 89 al final de 500 ciclos	0-2,5V	17	
Ej. comparativo 5	Simétrico (carbono activado/ carbono activado)	1M TEABF ₄ ACN	98 después 95 al final de 500 ciclos	0-2,5V	21	
Ej. comparativo 6	Híbrido (carbono activado / grafito)	2M LiTFSI +1% LiPF ₆ EC/DMC	80-160: inestable. Después de 500 ciclos, alrededor de 95	1,5-4,4	No medible de manera fiable (inestabilidad capacidad)	
Ej. 2	Híbrido (carbono activado / grafito)	2M LiTFSI +1% LiPF ₆ EC/DMC	197 después aumenta tras algunos ciclos. Después de 500 ciclos, 210	1,5-4,2	140	-

- 5 El conjunto de estos resultados muestra, en primer lugar, que los supercondensadores según la invención permiten obtener una capacidad gravimétrica más elevada que las otras (comparando los ejemplos 1 y 2 con los ejemplos comparativos 1 a 5). Además, pueden funcionar a una tensión más elevada (4,2 V). Estos dos factores permiten aumentar considerablemente (en un factor 5 a 10) la densidad de energía de estos supercondensadores. Estos últimos permiten, por lo tanto, a volumen igual, proporcionar una mayor potencia y son, por lo tanto, particularmente ventajosos.
- 10 Además, estos supercondensadores híbridos envejecen bien ya que su capacidad gravimétrica (y por lo tanto su densidad de energía) permanece relativamente constante durante al menos 500 ciclos, lo que no es el caso para los supercondensadores simétricos en el mismo electrolito.
- 15 La capacidad inicial es más elevada en el ejemplo 2 que en el ejemplo 1, ya que la tensión máxima es también más elevada. Por el contrario, se señala que la disminución de capacidad es más importante en el caso del ejemplo 2 durante el ciclaje, a causa probablemente de la corrosión del aluminio, esto a pesar de una baja adición de LiPF₆ en el electrolito.
- 20 Se observa además que el ciclo de formación descrito en la etapa f) permite asegurar la estabilidad del supercondensador en el tiempo (al contrario de otros procedimientos de carga, como se observa a la vista del ejemplo comparativo 6) y obtener al mismo tiempo un supercondensador que tiene una densidad de energía más elevada y también fiable.

5 Además, la elección de los electrolitos que permiten un buen funcionamiento de los supercondensadores híbridos no es una elección evidente para el experto en la materia. En efecto, se puede ver que estos electrolitos no son óptimos para supercondensadores simétricos. Las capacidades gravimétricas y las densidades de energía de los ejemplos comparativos 2 a 4 son inferiores a las obtenidas en un electrolito clásico de tipo 1 mol/l TEABF₄ en el acetonitrilo (ejemplo comparativo 5).

10 Así, la invención permite obtener un supercondensador híbrido que permite aumentar la tensión de trabajo y por lo tanto proporcionar una mayor densidad de energía que los supercondensadores simétricos del estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de elaboración de un supercondensador híbrido, comprendiendo dicho procedimiento al menos una etapa de ensamblaje de un electrodo negativo a base de al menos un material carbonado no poroso y de un electrodo positivo a base de al menos un material carbonado poroso, siendo dichos electrodos separados el uno del otro mediante un separador impregnado de un electrolito líquido que comprende al menos una sal de litio en solución en al menos un disolvente, después al menos una primera etapa de carga, caracterizándose dicho procedimiento por que:
- 5 a) la concentración en litio iónico dentro del electrolito líquido antes de la primera etapa de carga es superior o igual a 1,6 mol/l,
- b) la sal de litio del electrolito líquido comprende al menos un 50% en masa de una sal de litio seleccionada entre la bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI) y sus derivados tales como la bis(fluorosulfonil)imida de litio (LiFSI) y la bis(pentafluorometilsulfonil)imida de litio (LiBETI);
- 15 c) el disolvente del electrolito líquido comprende al menos un 80% en volumen de un disolvente seleccionado entre los alquilcarbonatos cíclicos seleccionados entre el etilencarbonato (EC) y el propilencarbonato (PC), los alquilcarbonatos acíclicos, en particular seleccionados entre el dimetilcarbonato (DMC), el dietilcarbonato (DEC) y el metil-isopropilcarbonato (MiPC), las lactonas, los ésteres, los oxalanos, y sus mezclas; entendiéndose que dicho disolvente comprende al menos un 20% en volumen de etilencarbonato;
- 20 d) el material carbonado poroso del electrodo positivo se selecciona entre los materiales en los que la dimensión media de los poros es superior a 0,7 nm y que tienen una superficie específica superior a 700 m²/g, aproximadamente;
- 25 e) el material carbonado no poroso del electrodo negativo se selecciona entre los materiales aptos para insertar los iones de litio y que tienen una superficie específica inferior o igual a 150 m²/g;
- 30 f) después de la etapa de ensamblaje, la carga de dicho supercondensador se realiza en varias etapas de carga sucesivas hasta una tensión máxima (U_{max}) comprendida entre 4 y 5 Voltios y a una densidad de corriente que varía de 10 mA/g a 400 mA/g; estando cada etapa de carga separada de la etapa de carga siguiente por una etapa intermedia de autodescarga o de descarga a una densidad de corriente inferior a 5 mA/g.
- 35 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la concentración en litio iónico dentro del electrolito líquido antes del ciclo de formación es superior o igual a 2,0 mol/l.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el electrolito líquido se selecciona entre los pares sal de litio/disolvente(s) siguientes:
- 40 i) LiTFSI / mezcla EC/DMC (1/1; v/v);
- ii) LiFSI / mezcla EC/DMC (1/1; v/v);
- 45 iii) LiBETI / mezcla EC/DMC (1/1; v/v);
- iv) LiTFSI / mezcla EC/EB/DMC (1/1/3; v/v/v),
- v) LiTFSI / mezcla EC/MiPC/DMC (2/1/3; v/v/v);
- 50 vi) LiTFSI / mezcla EC/DME (1/2; v/v).
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el electrolito líquido contiene además LiPF₆ a título de sal de litio adicional.
- 55 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el LiPF₆ está presente en el electrolito en una cantidad molar que representa como máximo la cuarta parte de la cantidad molar de sales de litio definidas en el punto b) de la reivindicación 1.
- 60 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material carbonado poroso del electrodo positivo se selecciona entre el carbono derivado de carburo (CDC), los nanotubos de carbono poroso, los negros de carbonos porosos, las fibras de carbono porosas, las cebollas de carbono y los carbonos procedentes de coke.
- 65 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la superficie específica del material carbonado poroso del electrodo positivo varía de 1200 a 1800 m²/g aproximadamente.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la densidad del material carbonado poroso del electrodo positivo varía preferentemente de 0,5 a 0,8 g/cm³.
- 5 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el nivel de oxígeno en el material carbonado poroso del electrodo positivo es inferior al 2% en masa.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el electrodo positivo tiene un grosor que varía de 70 a 120 μm.
- 10 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material carbonado no poroso del electrodo negativo se selecciona entre el grafito, el carbono de baja temperatura, el negro de carbono, los nanotubos de carbono no porosos y las fibras de carbono no porosas.
- 15 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la densidad del material carbonado no poroso del electrodo negativo varía de 1,0 a 1,9 g/cm³.
- 20 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la superficie específica del material carbonado no poroso del electrodo negativo es inferior a 50 m²/g.
- 25 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el electrodo negativo tiene un grosor que varía de 40 a 70 μm.
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la relación M_{E+}/M_{E-} es preferentemente superior o igual a 1.
16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado por que la relación M_{E+}/M_{E-} varía de 1 a 5, ambos inclusive.
- 30 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material de los electrodos positivo y/o negativo comprende además al menos un aglutinante y eventualmente al menos un agente que confiere una conductividad electrónica.
- 35 18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se realiza a temperatura ambiente o a una temperatura comprendida entre 25°C y 70°C.
19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la duración de las etapas de relajación entre cada una de las etapas de cargas sucesivas de la etapa f) varía de 1 a 3 horas.
- 40 20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las etapas de relajación intermedias descritas en la etapa f) son unas autodescargas.
21. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado por que la etapa f) comprende las sub-etapas siguientes:
- 45 1) una sub-etapa 1 de carga a una densidad de corriente comprendida entre 10 y 400 mA/g hasta una tensión U_{max1} comprendida entre 4,0 V y 5 V, ambos inclusive, seguida de un periodo de relajación de una duración de 1 hora como mínimo;
- 50 2) una sub-etapa 2 de carga a una densidad de corriente comprendida entre 10 y 400 mA/g hasta una tensión $U_{max2} > U_{max1}$ y ≤ 5 V, seguida de un periodo de relajación de una duración de 1 hora como mínimo;
- 3) una sub-etapa 3 de carga a una densidad de corriente comprendida entre 10 y 400 mA/g hasta una tensión $U_{max3} > U_{max2}$ y ≤ 5 V, seguida de un periodo de relajación de una duración de 1 hora como mínimo;
- 55 4) una sub-etapa 4 de carga a una densidad de corriente comprendida entre 10 y 400 mA/g hasta una tensión $U_{max4} > U_{max3}$ y ≤ 5 V, seguida de un periodo de relajación de una duración de 1 hora como mínimo;
- 60 5) una sub-etapa 5 de carga a una densidad de corriente comprendida entre 10 y 400 mA/g hasta una tensión $U_{max5} > U_{max4}$ y ≤ 5 V, seguida de un periodo de relajación de una duración de 1 hora como mínimo.

Figura 1

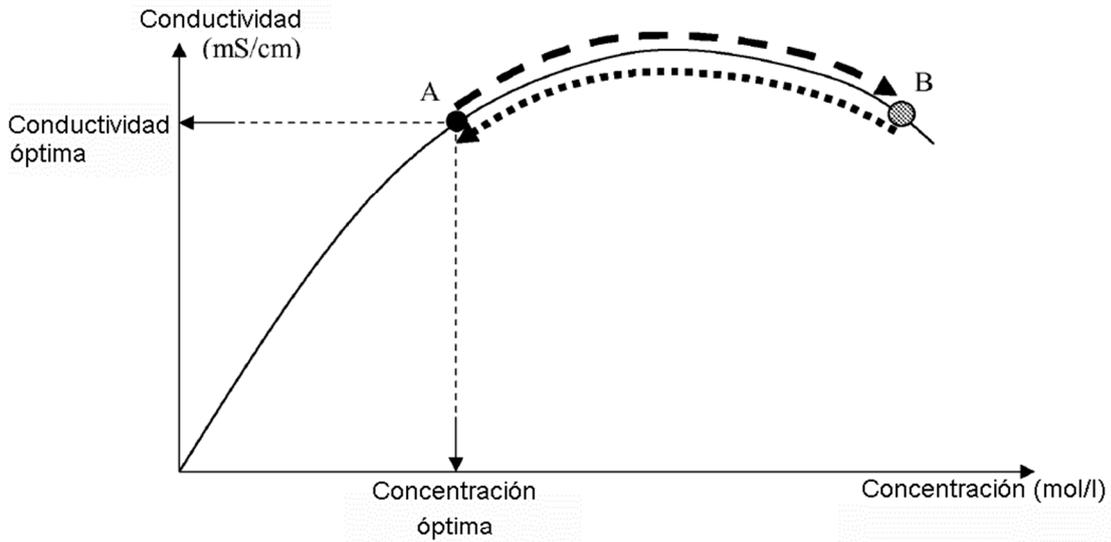


Figura 2

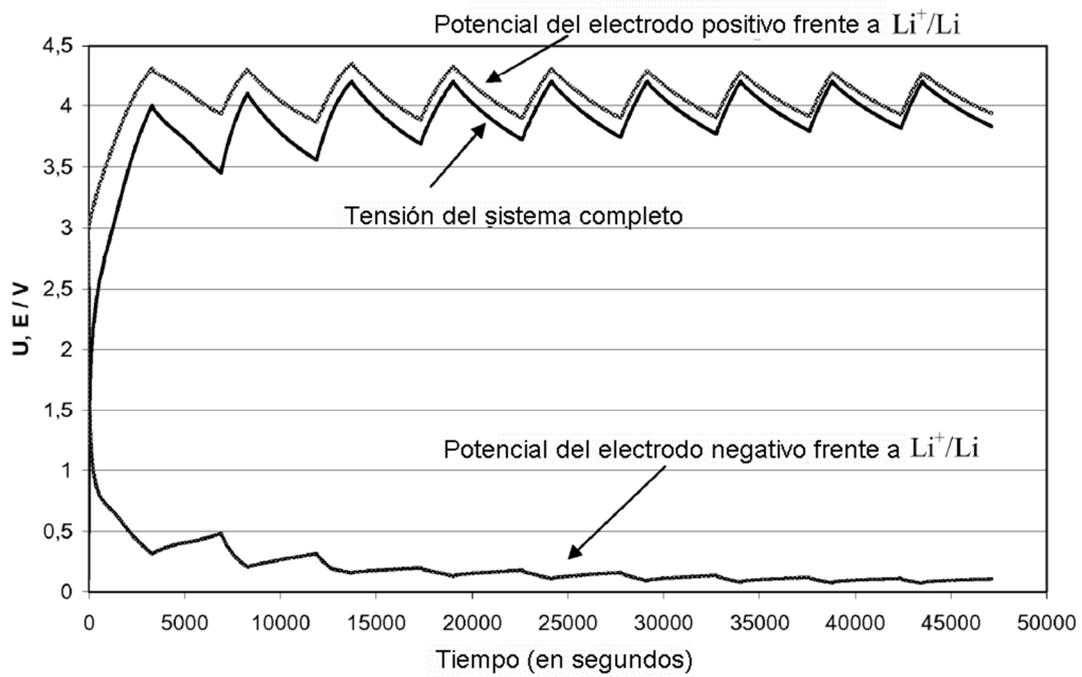


Figura 3

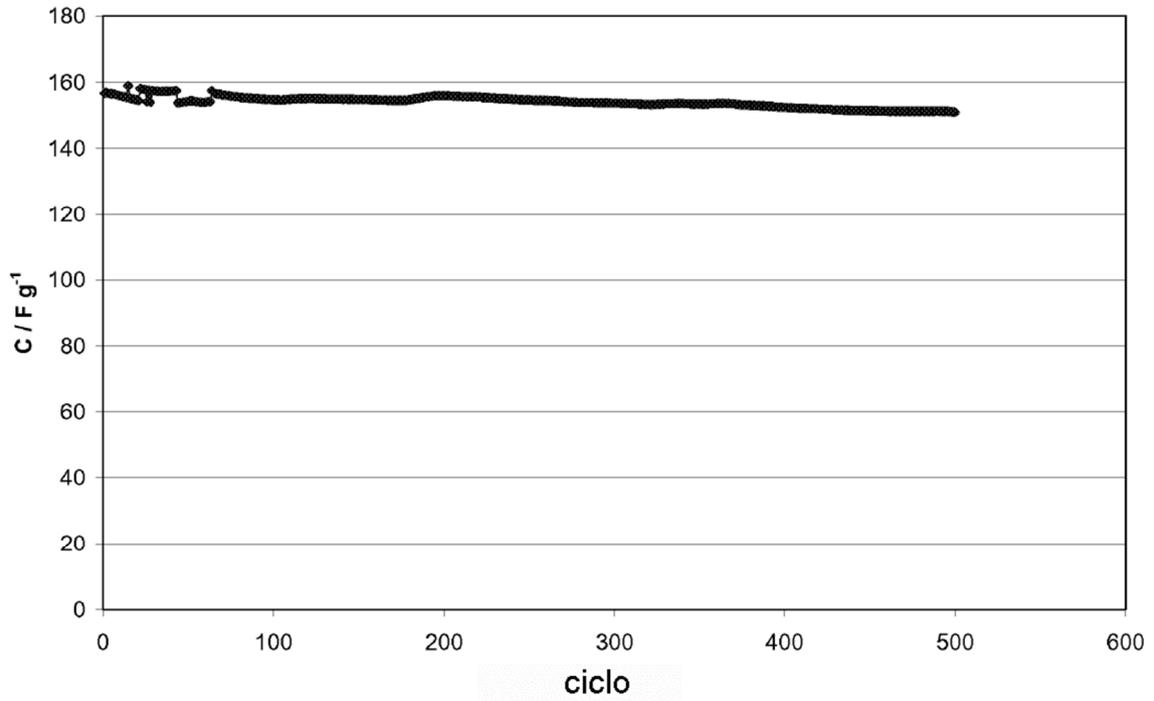


Figura 4

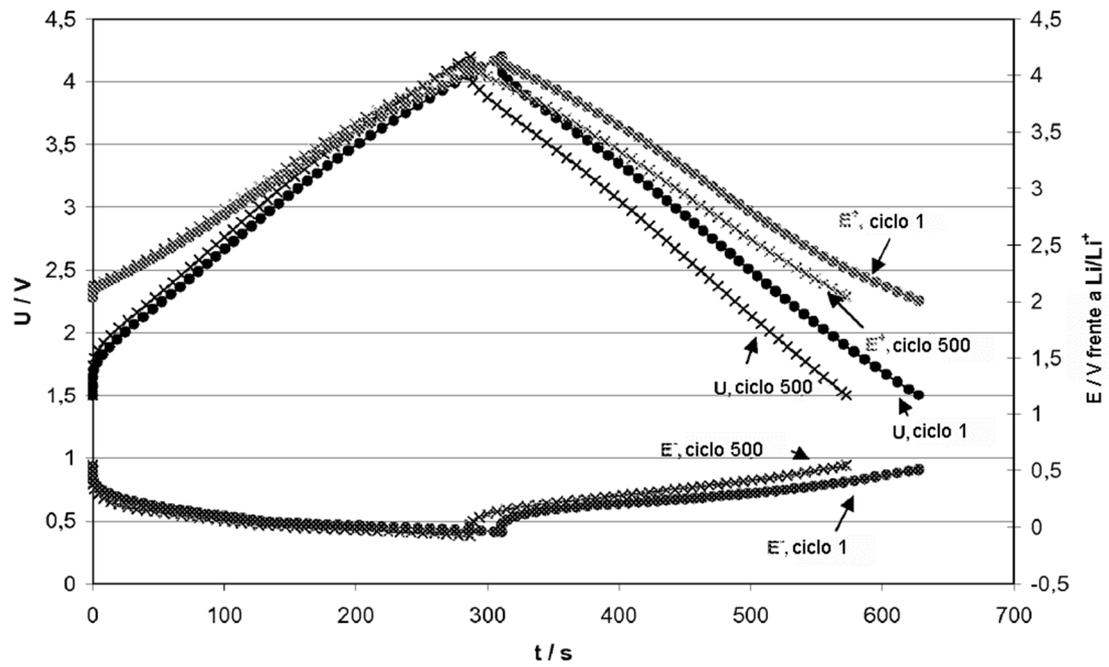


Figura 5

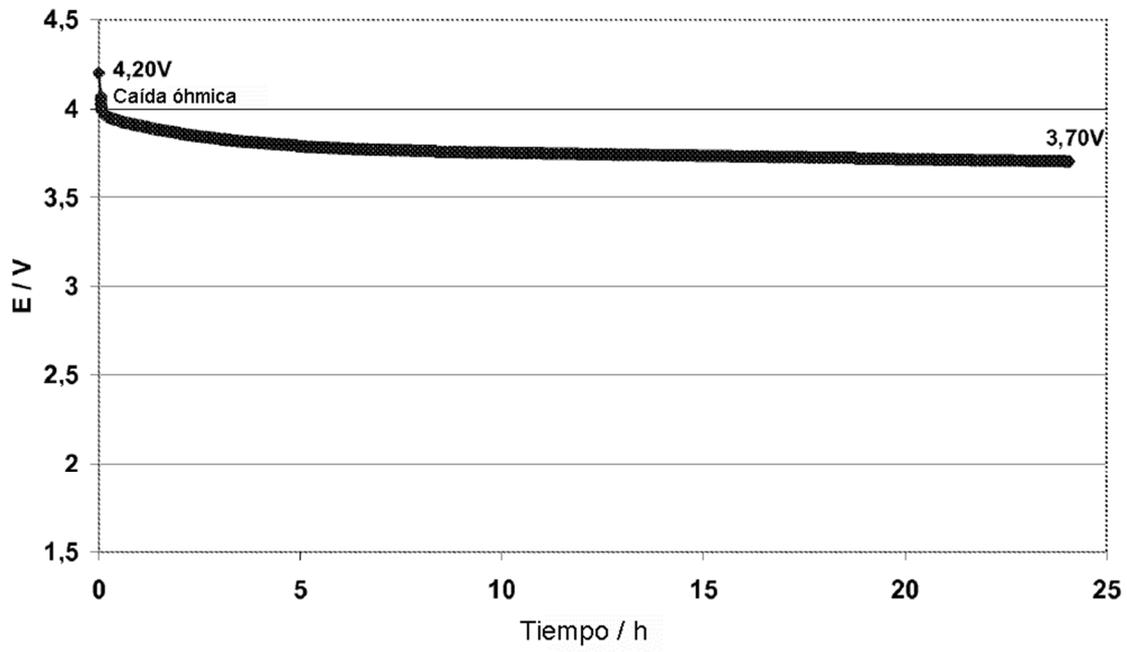


Figura 6

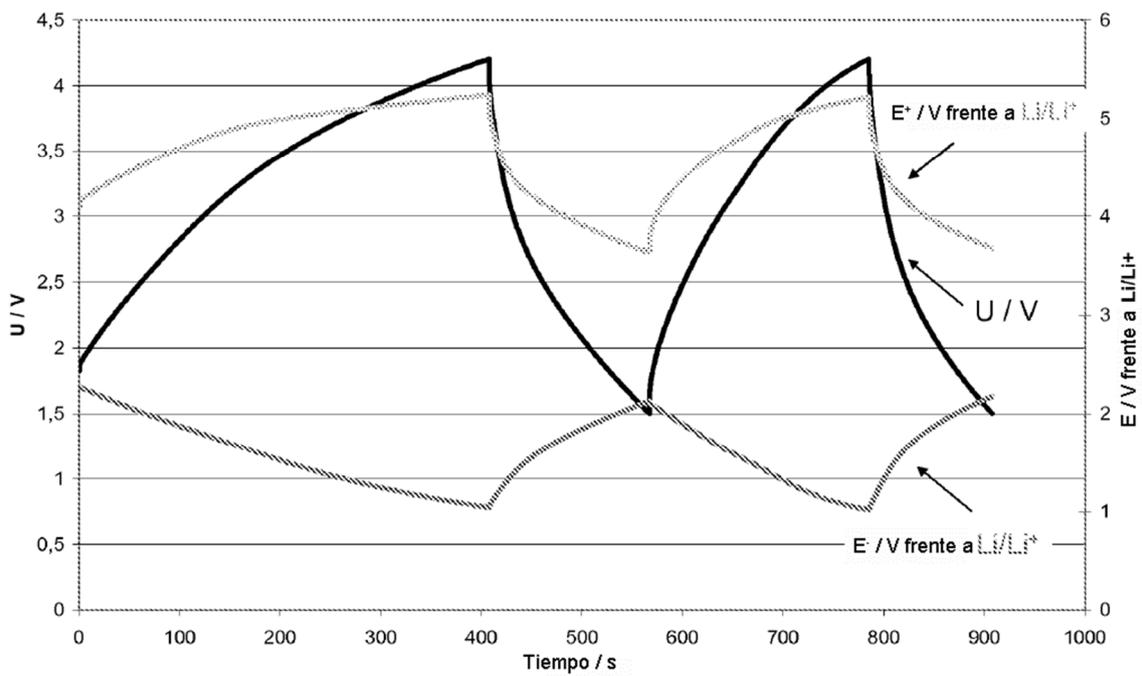


Figura 7

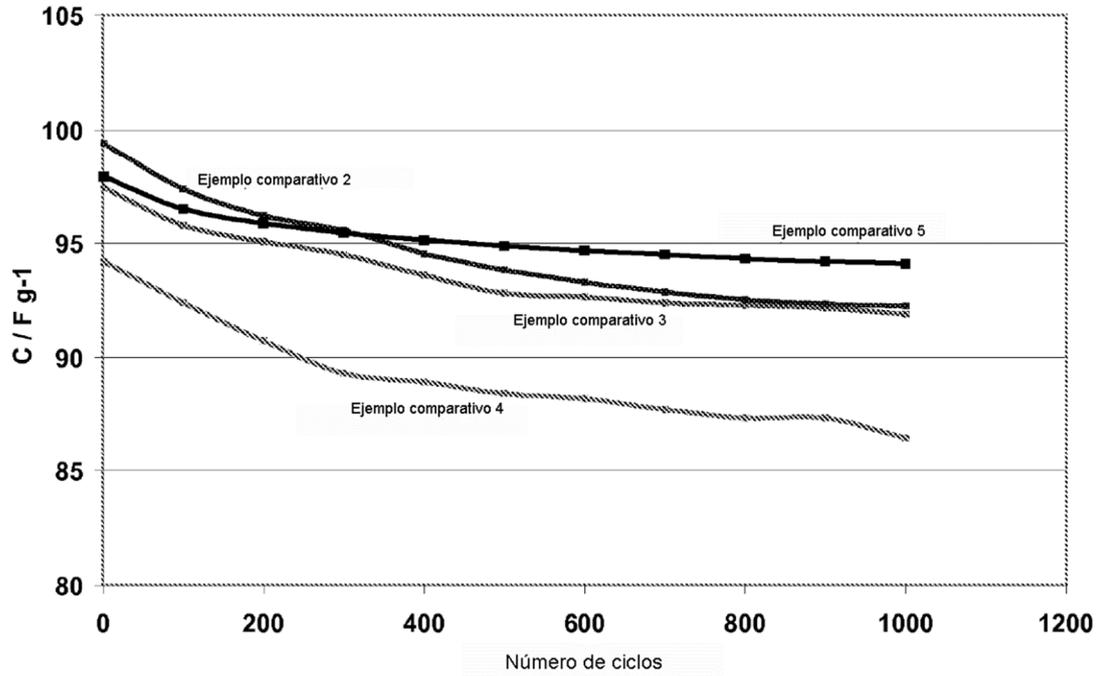


Figura 8

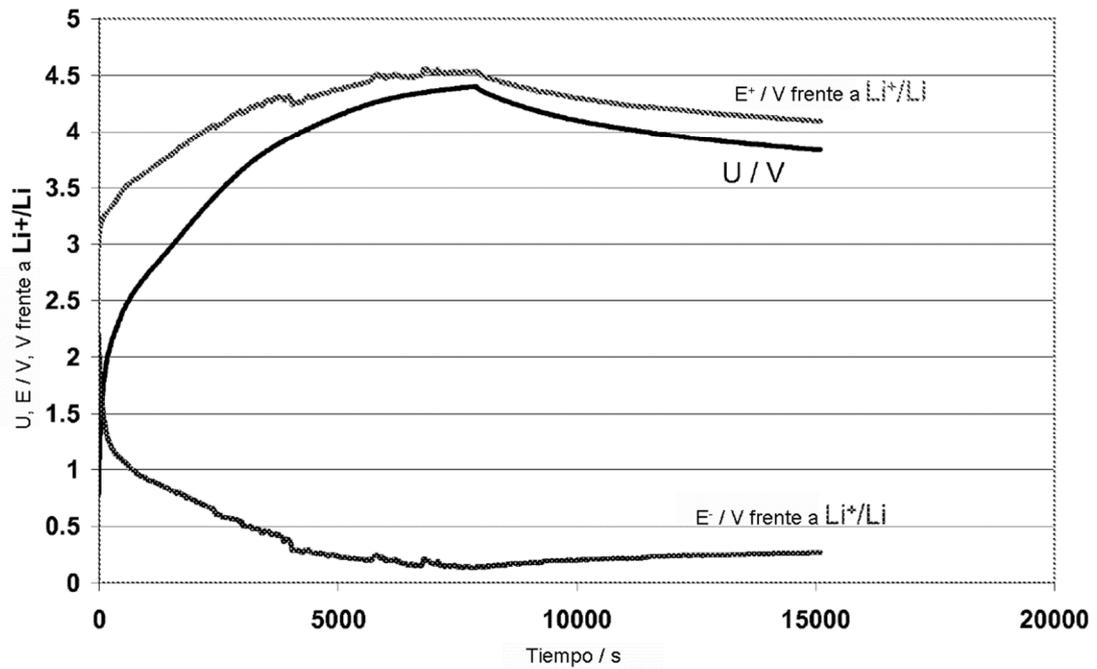


Figura 9

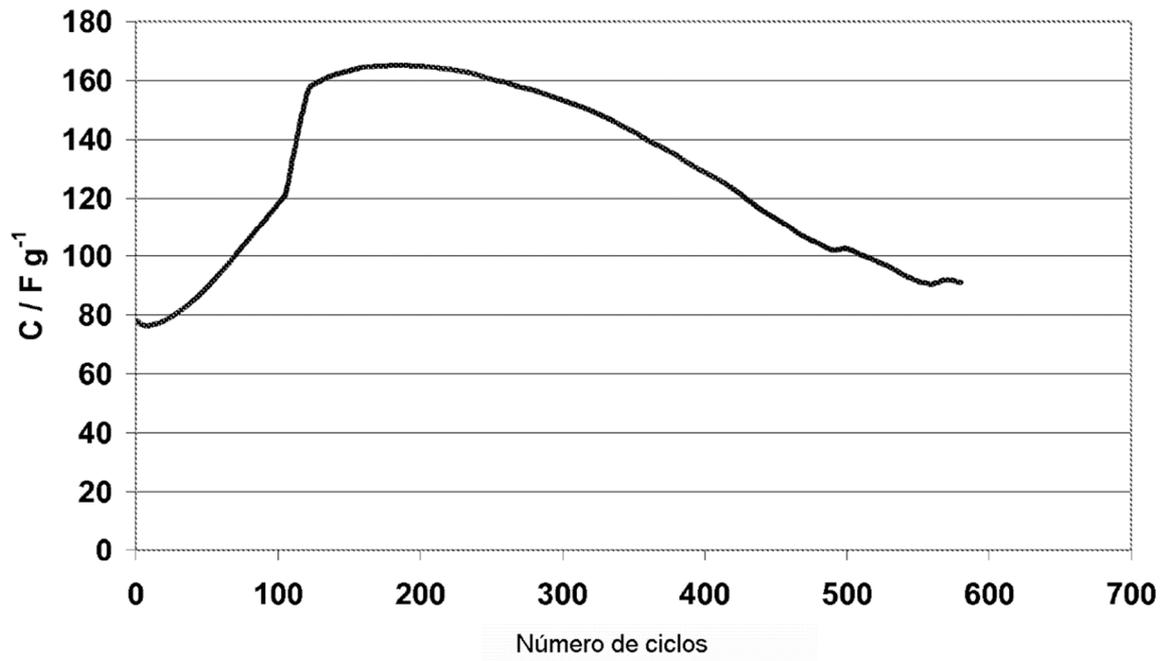


Figura 10

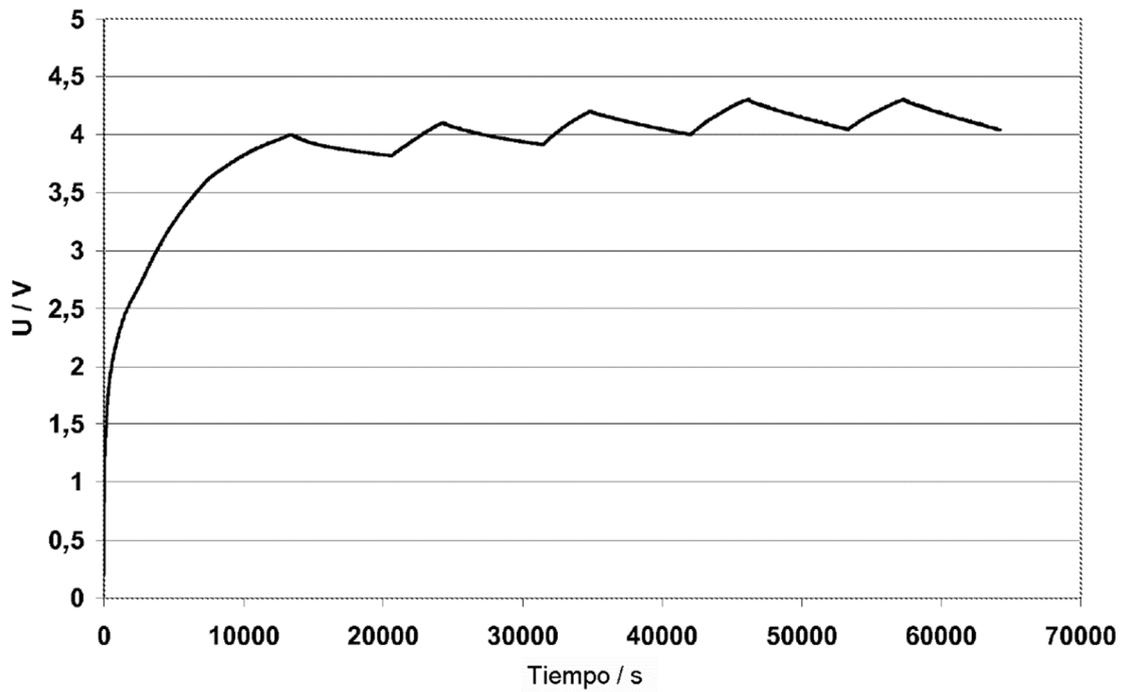


Figura 11

