

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 342**

51 Int. Cl.:

<b>H01G 11/14</b>	(2013.01) <b>H01G 11/52</b>	(2013.01)
<b>H01G 11/84</b>	(2013.01)	
<b>H01G 11/58</b>	(2013.01)	
<b>H01G 11/62</b>	(2013.01)	
<b>H01G 11/28</b>	(2013.01)	
<b>H01G 13/00</b>	(2013.01)	
<b>H02J 7/00</b>	(2006.01)	
<b>H01M 10/44</b>	(2006.01)	
<b>H01G 11/24</b>	(2013.01)	
<b>H01G 11/44</b>	(2013.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2011 E 15001742 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 2978003**

54 Título: **Un método de acondicionamiento de un supercondensador a su voltaje de trabajo y supercondensador**

30 Prioridad:

**31.10.2010 US 408635 P**

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

**02.03.2018**

73 Titular/es:

**OÜ SKELETON TECHNOLOGIES GROUP  
(100.0%)  
Vabaõhumuuseumi tee 46  
13516 Tallinn, EE**

72 Inventor/es:

**LEIS, JAAN;  
ARULEPP, MATI y  
PERKSON, ANTI**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

**ES 2 657 342 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

Un método de acondicionamiento de un supercondensador a su voltaje de trabajo y supercondensador

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere, en general, al campo de supercondensadores tales como condensadores de doble capa eléctrica. Más en particular, la presente invención se refiere al método de incremento del voltaje de trabajo de un condensador de doble capa eléctrica con un voltaje de trabajo potenciado, que tiene electrodos fabricados a partir de polvo de carbono poroso en los que los tamaños de poro y la superficie específica se crean extrayendo los átomos distintos de carbono de los compuestos minerales u orgánicos ricos en carbono.

**Técnica anterior**

Comúnmente el voltaje de trabajo (también como voltaje nominal) de los supercondensadores basados en carbono activados tales como condensadores de doble capa eléctrica (EDLC) alcanza 2,5-2,7 V en electrolitos orgánicos (se hace referencia a los productos de, por ejemplo, Maxwell, NessCap, Asachi Glass, Panasonic, Ioxus). Los electrolitos orgánicos son las soluciones más frecuentes de sales de tetraalquilamonio en acetonitrilo o carbonatos orgánicos. Cuando se usan nanotubos de carbono como material de electrodo activo, se ha informado del voltaje máximo aplicable de 3,5 V por Kenji Hata, Hiroaki Hatori y Osamu Tanaike en el documento [PCT/JP2006/316137].

La técnica anterior [Kobayashi Kotaro *et al.*, documento EP1860673A1] también enseña que los electrodos de carbono grafitico activados con KOH, que poseen un área de superficie específica relativamente baja, se pueden usar en el voltaje de trabajo de 3,3 V.

Los carbonos activados usados comúnmente en supercondensadores se caracterizan como carbonos microporosos o micro/mesoporosos, que se fabrican por carbonización pirolítica y posterior activación química de diferentes precursores orgánicos ricos en carbono. Los precursores más comunes son cáscaras de coco, resinas y ceras, azúcar, residuos de una industria del papel, etc.

Los materiales de carbono micro y mesoporoso también se pueden derivar de carburos metálicos. Dichos carbonos se categorizan como carbonos amorfos minerales y se denominan a menudo carbonos derivados de carburo (CDC). Estos carbonos están fabricados clorando el polvo de carburo metálico a temperaturas de entre 200 a 1000 °C. Debido al precursor de carbono altamente ordenado cristalino, los materiales de CDC poseen una densidad aparente alta y estructura de poro uniforme. Una distribución de tamaño de poro bien controlada y estrecha del material de CDC tiene un papel fundamental en una capacitancia de doble capa eléctrica superior de electrodos basados en CDC que excede de 90 Faradios por  $\text{cm}^3$  en un electrolito orgánico [Leis *et al.*, Carbon 44 (2006) 2122-2129]. A pesar de la alta capacitancia, nunca se informa de un voltaje de trabajo  $U_w$  de los supercondensadores basados en CDC de más de 3 V, sino habitualmente de 2,7-2,85 V. Los motivos del voltaje de trabajo limitado para los supercondensadores basados en carbono micro/mesoporoso son la descomposición de impurezas en el material de electrodo y la absorción de componentes de electrolito en el carbono que promueven un calor intensivo y la generación de gas en voltajes de más de 3 V.

**Divulgación de la invención**

Es una práctica común que el supercondensador después del montaje, sellado y saturado con el electrolito se debe acondicionar para alcanzar las características de potencia y energía nominal. El documento DE 10 2008 060546 B3 describe un método de acondicionamiento de un supercondensador. El método rutinario usado para acondicionar el condensador es repetir el ciclado de carga-descarga entre el voltaje de trabajo ( $U_w$ ) y la mitad del voltaje de trabajo ( $U_w/2$ ) hasta que se alcanza el rendimiento electroquímico estable en términos de características de potencia y energía. En el caso de supercondensadores basados en carbono activado poroso, el voltaje nominal es normalmente 2,5-2,85 V, si se usan electrolitos orgánicos con sal de tetraalquilamonio.

Si un supercondensador se carga-descarga en un intervalo de voltaje que excede al de trabajo (nominal), el sistema electroquímico pierde rápidamente su rendimiento. Esto se provoca principalmente por la descomposición del electrolito en la superficie químicamente activa del carbono. La descomposición del electrolito y una intoxicación de la superficie del carbono con productos de descomposición se promueve por la elevada temperatura y por impurezas químicas (p.ej. tales como agua y grupos funcionales que contienen oxígeno) atrapadas en los microporos o unidas químicamente a una superficie de carbono.

Se reivindica que un método de acondicionamiento especial permite incrementar el voltaje de trabajo máximo ( $U_{wmax}$ ) de los supercondensadores basados en carbono micro/mesoporoso (por ejemplo, amorfo) por encima de 3 V manteniendo la vida útil razonable en términos del número de ciclos de carga-descarga requeridos en aplicaciones prácticas. El método de la presente invención es aplicable para todos los tipos de carbonos micro/mesoporosos, que pueden comprender del carbono activado, que se origina de precursores ricos en carbono orgánico. Más específicamente, el método de la presente invención es aplicable a los carbonos altamente

microporosos tales como, por ejemplo, carbono derivado de carburo (CDC). Aquí, los términos microporos y mesoporos distinguen los poros, con tamaños que son menores de 2 nm y 2-50 nm, respectivamente. En electrodos de carbono microporoso existe normalmente una fracción grande de microporos, que no se pueden penetrar por las moléculas de electrolito (o iones) al voltaje de trabajo  $U_w$ . A un voltaje incrementado (es decir, por encima del voltaje de trabajo), las moléculas (iones) en un campo dieléctrico polarizado estarán comprimidas y se pueden adsorber, lo que genera localmente una gran cantidad de calor de adsorción que también promueve una descomposición química del electrolito adsorbido en los electrodos de carbono.

Los carbonos usados para fabricar electrodos supercondensadores de acuerdo con la presente invención no se limitan a carbono químicamente puro, sino que pueden llevar grupos funcionales de superficie, se pueden dopar o se pueden tratar químicamente de otro modo.

De acuerdo con la presente invención, que se define por las características de la reivindicación 1, los pares de electrodos micro/mesoporosos sumergidos en un electrolito orgánico, cuando se acondicionan por un incremento escalonado del voltaje de acondicionamiento  $U_c$  durante el ciclado galvanostático hasta el voltaje de trabajo máximo  $U_w$ , se pueden comportar como condensadores de doble capa eléctrica (EDLC) hasta el voltaje de trabajo de al menos 4 V.

### Breve descripción de los dibujos

El método del acondicionamiento de acuerdo con la presente invención de los supercondensadores se describe ahora en detalle en los siguientes modos de realización y ejemplos con referencia a los dibujos adjuntos en los que en la fig. 1 se muestra un ejemplo inventivo 4 que describe el ciclado galvanostático de un supercondensador prismático basado en CDC "1000F" acondicionado de forma escalonada al voltaje de trabajo  $U_w$  de 4,0 V, los resultados mostrados en la figura confirman el rendimiento estable en términos de cambio de temperatura, expansión/contracción y un perfil de voltaje lineal del supercondensador durante el ciclado de entre 4,0 V y 2,0 V.

En la fig. 2 se muestra un ejemplo comparativo 1 que describe el ciclado galvanostático del supercondensador prismático basado en CDC "1000F" sin acondicionamiento preliminar de acuerdo con el método de la presente invención al voltaje de trabajo ( $U_w$ ) de 4,0 V, los resultados del primer ciclo mostrados en la figura muestran que no fue posible alcanzar el voltaje de trabajo de 4 V. El incremento en la temperatura y la expansión del supercondensador durante el primer ciclo de carga pasaron los valores razonables. El funcionamiento adicional del experimento no fue seguro y se detuvo a ~3,5 V.

En la fig. 3 se muestra una duración de ciclo de supercondensadores no acondicionados en diferentes voltajes de trabajo ( $U_w$  está indicado en la figura). Se realizó el ciclado entre el voltaje de trabajo  $U_w$  y  $U_w/2$ .

En la fig. 4 se muestra la duración de ciclo de acuerdo con la capacitancia de los supercondensadores inventivo y comparativo, que se ciclaron entre 4,0 V y 2,0 V. Comúnmente, se cuenta una vida útil del supercondensador para el valor de la capacitancia de un 70 % de la capacitancia inicial.

En la fig. 5 se muestra la duración de ciclo de acuerdo con la resistencia de los supercondensadores inventivo y comparativo, que se ciclaron entre 4,0 V y 2,0 V. Comúnmente, se cuenta una vida útil del supercondensador para el valor de ESR de un 200 % de la resistencia inicial.

### Mejor modo para llevar a cabo la invención

Los siguientes ejemplos especifican la materia inventiva y muestran los límites de aplicación.

#### Método de fabricación del supercondensador

Se prepararon electrodos de carbono polarizables como sigue.

Se enrolló de forma escalonada la mezcla de un 92 % (% en peso) de carbono y un 8 % (% en peso) de politetrafluoroetileno (PTFE, Aldrich, suspensión de un 60 % en agua) en la película de carbono con un grosor final de 80-100  $\mu\text{m}$ . Después del secado, se recubrieron las láminas de electrodo en bruto por un lado con una capa de aluminio fina ( $2 \pm 1 \mu\text{m}$ ) usando el método de deposición física de vapor. Se unieron los electrodos al colector de corriente: lámina de aluminio (Al), y se intercalaron con un papel separador permeable a los iones de Nippon Kodoshi®. Se conectaron los pares de electrodos de los electrodos cargados positiva y negativamente en paralelo. Se dispuso el paquete de electrodos preparado en un recipiente de aluminio sellado y se almacenó en vacío para desgasificar la pila de electrodos y, a continuación, se impregnó con el electrolito. En siguientes ejemplos, el electrolito fue tetrafluoroborato de trietilmetilamonio (TEMA) 1,8 M en acetonitrilo anhidro (AN, Riedel-de Haën, H<sub>2</sub>O < 0,003 %). [0001] Sin embargo, se entiende bien por los expertos en el campo que la invención no está limitada a este electrolito particular y puede ser cualquier electrolito orgánico incluyendo disolventes orgánicos: nitrilos tales como acetonitrilo, acrilonitrilo y propionitrilo; sulfóxidos tales como dimetil, dietil, etilmetil y bencilmetilsulfóxido; amidas tales como dimetilformamida y pirrolidonas tales como N-metilpirrolidona, disolvente orgánico aprótico polar

tal como un disolvente de éster cíclico, carbonato de cadena, carbonato cíclico, éter de cadena y/o éter cíclico o una mezcla de dichos disolventes y una sal. La sal de electrolito se puede seleccionar del grupo de tetrafluoroboratos, o hexafluorofosfatos o trifluorometanosulfonato de tetraalquilamonio, tetraquis(dialquilamino)fosfonio, N,N-dialquil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanodii o su mezcla. El electrolito también puede ser al menos un líquido iónico tal como  
 5 seleccionado del grupo que consiste en: bis(trifluorometilsulfonil)imida de butiltrimetilamonio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-metil-3-propilimidazolio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio, yoduro de 1-metil-3-propilimidazolio, tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-metil-1-propilpiperidinio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-2-metilpiridinio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-4-metilpiridinio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-1-metilpirrolidinio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de dietilmetilsulfonio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio, y mezclas  
 10 de los mismos.

Después del llenado con el electrolito, se almacena la célula de supercondensador para la penetración de los microporos por el electrolito. El tiempo de almacenamiento depende de la temperatura de almacenamiento, por ejemplo, a la temperatura de almacenamiento de 60 °C, el tiempo de almacenamiento es al menos de 48 h, lo que garantiza que los microporos estén penetrados totalmente por el electrolito. Para el experto en la técnica queda claro que para el almacenamiento del supercondensador a temperatura ambiente o en la condición de vacío o a alta presión, el tiempo de almacenamiento del supercondensador se puede incrementar o disminuir para que los microporos se hayan penetrado totalmente por el electrolito. Además, dicho tiempo de almacenamiento puede depender del tipo de electrolito usado.  
 15  
 20

Método de prueba electroquímica y evaluación de los supercondensadores.

Se registraron los valores de la capacitancia (C) y la resistencia equivalente en serie (ESR) durante el ciclado por un espectrómetro de impedancia con un valor de voltaje fijo usando el barrido de frecuencia dentro 100 kHz a 10 mHz.  
 25

Se calculó la capacitancia a la frecuencia de 10 mHz y la ESR a 100 Hz. Se realizó el procedimiento de ciclado entre el voltaje de acondicionamiento  $U_c$  y  $U_c - \Delta U$  con una tasa de barrido de potencial de 10 mV/s, en la que  $U_c$  es un voltaje en la etapa de acondicionamiento, por ejemplo,  $U_{c1}$  es un voltaje de acondicionamiento en la etapa 1 hasta  $U_{c_{n-1}}$  que es un voltaje de acondicionamiento de la penúltima etapa y  $U_{c_n}$  es un voltaje de acondicionamiento de la última etapa en el que  $U_{c_n}$  es igual al voltaje de trabajo  $U_w$ ;  $\Delta U$  es una diferencia entre el voltaje máximo y el mínimo durante el ciclado (es decir,  $\Delta U$  es de 0 a  $U_c$ , mientras que  $\Delta U=0$  quiere decir que no se produce ciclado y el voltaje de la etapa de acondicionamiento se mantiene y se incrementa etapa a etapa hasta el voltaje de trabajo  $U_w$ . Si  $0 < \Delta U \leq U_c$  en la etapa de acondicionamiento, se realiza el ciclado en el que el supercondensador se carga al voltaje  $U_c$  y después de esto se descarga al voltaje  $U_c - \Delta U$ ).  $\Delta U_c$  es una etapa de voltaje en el procedimiento de acondicionamiento. Se registraron los valores de ESR durante el procedimiento de acondicionamiento etapa a etapa para  $U_c$ , comprendido de  $U_{c1} \dots U_{c_{n-1}}$  hasta  $U_{c_n} = U_w$  por un espectrómetro de impedancia (Solartron) usando la tasa de barrido de potencial CC de 10 mV/s y señal CA de 10 mV a 1 kHz.  
 30  
 35

Los siguientes ejemplos inventivos explican el método de acondicionamiento etapa a etapa de los supercondensadores para el incremento del voltaje de trabajo.  
 40

Tabla 1. Materiales de carbono usados para fabricar los supercondensadores.

45 Tabla 1

<b>Tabla 1</b>				
Carbono	Compañía	Área de superficie de BET, m <sup>2</sup> /g	Volumen de poro total, cm <sup>3</sup> /g	Volumen de microporo, cm <sup>3</sup> /g
TiC950/800 derivado de carburo	Skeleton Technologies	1400	0,70	0,57
YP-50F derivado de coco	Kuraray Chemical Co	1430	0,71	0,58
RP-20 derivado de resina fenólica	Kuraray Chemical Co	1570	0,73	0,65
TiC950/800LPT derivado de carburo	Skeleton Technologies	1500	0,70	0,60
TiC1000PT derivado de carburo	Skeleton Technologies	2030	1,13	0,72

El ejemplo inventivo 1 describe un acondicionamiento etapa a etapa de electrodos de carbono derivado de carburo para un voltaje de trabajo de 4,0 V.

Se estabilizó electroquímicamente un supercondensador compuesto a partir de los electrodos de TiC950/800 de carbono derivado de carburo (véase en la tabla 1) por ciclado con corriente constante (50 mA/F) de entre 2,85 V y 1,425 V. Se continuó con el ciclado galvanostático hasta que la capacitancia (C), ESR (R) y la eficacia de ida y vuelta (RTE) alcanzaron los valores estables. (Normalmente, se tarda de 50 a 100 ciclos). Después de esto, se cargó-descargó el supercondensador con una tasa de barrido de potencial constante de 10 mV/s incrementando el voltaje máximo etapa a etapa hasta el valor de 4,0 V. La etapa de voltaje ( $\Delta U_c$ ) fue como máximo de 0,2 V como se describe en la tabla 2. Se fijó el límite inferior en el voltaje durante el ciclado a 1,5 V. Se realizaron cinco ciclos en cada etapa de voltaje de acondicionamiento ( $U_c$ ). También se realizó el acondicionamiento etapa a etapa para el voltaje de trabajo de 4,0 V usando la corriente constante CC, potencia constante (CP), incrementando gradualmente el voltaje constante, corriente por pulso, potencia por pulso y voltaje por pulso y otros procedimientos de ciclación de carga-descarga del supercondensador con o sin señal CA.

El ejemplo inventivo 2 describe el acondicionamiento etapa a etapa como en el ejemplo inventivo 1, con la diferencia de que en el supercondensador se usaron electrodos de carbono activado derivado de cáscara de coco (CSDAC).

Tabla 2. Cambio de la ESR durante el procedimiento de acondicionamiento de 3 V a 4 V del supercondensador basado en CDC. Se realizó el ciclado de carga-descarga de  $U_c$  a 1,5 V en cada voltaje de acondicionamiento ( $U_{c1} \dots U_{c10}$ ).

Tabla 2

**Tabla 2**

Voltaje ( $U_c$ ), V	ESR relativa [%] al valor de voltaje máximo				
	1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo	4º ciclo	5º ciclo
3,0	100 %	100,9	101,0	101,9	102,0
3,2	100 %	101,3	101,8	101,7	102,2
3,3	100 %	101,0	101,7	102,5	103,1
3,4	100 %	102,5	103,4	105,0	105,7
3,5	100 %	102,5	104,6	106,2	106,9
3,6	100 %	104,2	105,8	107,0	107,6
3,7	100 %	103,3	104,2	105,5	105,8
3,8	100 %	103,6	104,9	105,4	105,7
3,9	100 %	103,9	104,0	104,7	105,1
4,0	100 %	101,8	101,9	102,0	102,4

El ejemplo inventivo 3 describe el acondicionamiento etapa a etapa como en el ejemplo inventivo 1, con la diferencia de que en el supercondensador se usaron electrodos de carbono activado derivado de resina fenólica (PRDAC).

Tabla 3. Descomposición del rendimiento del supercondensador durante el ciclado de carga-descarga entre 4,0 V a 1,5 V en términos de incremento relativo de ESR medida a 4,0 V.

Tabla 3

**Tabla 3**

Ejemplo nº	Material de electrodo	1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo	4º ciclo	5º ciclo
Ejemplo inventivo n.º 1	CDC	0 %	1,8 %	1,9 %	2,0 %	2,4 %
Ejemplo inventivo n.º 2	CSDAC	0 %	1,8 %	3,3 %	3,9 %	5,1 %
Ejemplo inventivo n.º 3	PRDAC	0 %	3,5 %	4,5 %	5,7 %	7,4 %

Las diferentes descomposiciones durante los primeros ciclos a  $U_w=4,0$  V observadas en los ejemplos inventivos 1-3 presentados en la tabla 3, se explican por la diferente pureza química de los materiales de carbono. El CDC del ejemplo inventivo 1 representa el mejor rendimiento, debido principalmente a que se produce por el precursor (TiC), que no contiene oxígeno. Por lo tanto, este carbono está libre de grupos funcionales que contienen oxígeno, que de otro modo incrementarían la descomposición del supercondensador respectivo. En segundo lugar, se trata posteriormente TiC950/800 CDC en hidrógeno a temperatura alta que purifica químicamente la superficie de carbono.

El ejemplo inventivo 4 describe el ciclado galvanostático del supercondensador prismático basado en CDC "1000F" acondicionado de forma escalonada para el voltaje de trabajo de 4,0 V.

5 Los resultados mostrados en la figura 1 confirman el rendimiento estable en términos de un cambio de temperatura, expansión/contracción y un perfil de voltaje lineal del supercondensador durante el ciclado entre 4,0 V y 2,0 V.

10 El ejemplo comparativo 1, mostrado en la figura 2, representa el caso opuesto en el que un ciclado galvanostático del supercondensador prismático basado en CDC "1000F" no acondicionado por el método de la presente invención, se intentó sin éxito de acuerdo con el método de la presente invención para la carga al voltaje de trabajo  $U_w$  4,0 V. Esta figura muestra que no fue posible alcanzar el voltaje de trabajo  $U_w$  4 V debido al incremento de temperatura y la expansión del supercondensador durante el primer ciclo de carga pasó los valores razonables. El funcionamiento adicional del experimento no fue seguro y se detuvo a  $\sim 3,5$  V.

15 Los siguientes ejemplos sirven como ejemplos comparativos para demostrar los supercondensadores del estado de la técnica y también para mostrar el ámbito de la presente invención. La figura 3 describe el rendimiento de los supercondensadores, que se fabricaron de TiC950/800LPT de carbono derivado de carburo (véase la tabla 1) de acuerdo con el método de fabricación de supercondensadores, pero se cargaron-descargaron entre  $U_w$  y  $U_w/2$  sin acondicionamiento etapa a etapa preliminar hasta el voltaje de trabajo  $U_w$ .  $U_w$ , en estos ejemplos se varió de 2,85 V a 4,0 V. En la figura 3, se ve claramente que la descomposición de la duración del ciclo se incrementa con el incremento de  $U_w$ . También se puede observar que el rendimiento de supercondensadores con respecto al ciclado de carga-descarga empeora drásticamente cuando  $U_w$  se incrementa de 2,85 V a 3 V. Por lo tanto, el acondicionamiento etapa a etapa de los supercondensadores por el método de la presente invención da ventaja para la aplicación al supercondensador del voltaje de trabajo de 3,0 V y superior.

25 Un papel importante del entrenamiento etapa a etapa se presenta comparativamente en las figuras 4 y 5, en las que una duración de ciclo de los supercondensadores acondicionados etapa a etapa de los ejemplos inventivos 5-7 se compara con los supercondensadores no acondicionados de los ejemplos comparativos 2-3. Las características numéricas de estos supercondensadores se recogen en la tabla 4, que muestran claramente la ventaja de la presente invención sobre los supercondensadores del estado de la técnica ciclados entre 4 V y 2 V.

30 Tabla 4. Capacitancia nominal ( $C_R$ ), vida al 70 % del inicio y la tasa de descomposición de los supercondensadores durante el ciclado de carga-descarga entre 4 V a 2 V.

Tabla 4

35

**Tabla 4**

Ejemplo n°	Carbono	$C_R$ , (F/g) en BOL*	La capacitancia disminuye en 100 ciclos	N. de ciclos en EOL* (70 % de $C_0$ )
Ejemplo inventivo n.º 5	TiC1000PT derivado de carburo	26,9	6 %	1500
Ejemplo inventivo n.º 6	TiC950/800LPT derivado de carburo	25,7	6 %	1500
Ejemplo inventivo n.º 7	YP-50F derivado de coco	22,7	7 %	1600
Ejemplo comparativo n.º 2	TiC950/800LPT derivado de carburo	23,2	25 %	165
Ejemplo comparativo n.º 3	YP-50F derivado de coco	20,9	29 %	100

\* BOL es el inicio de la duración; EOL es el final de la duración

## REIVINDICACIONES

1. Un método de acondicionamiento de un supercondensador, en el que el supercondensador comprende al menos un par de los electrodos cargados positiva y negativamente, incluyendo al menos un electrodo de carbono micro/mesoporoso polarizable, intercalados con un separador conductor de iones poroso y sumergido con el electrolito, en el que, antes del acondicionamiento del supercondensador, la célula del supercondensador se almacena después del llenado con el electrolito para la penetración de los microporos por el electrolito, seguido de tratamiento etapa a etapa del supercondensador con el voltaje de acondicionamiento ( $U_c$ ), que se incrementa gradualmente por la etapa de voltaje ( $\Delta U_c$ ) que es menor de 0,3 V, caracterizado por que durante la etapa de acondicionamiento se realiza el ciclado de voltaje en el que el supercondensador se carga al voltaje de acondicionamiento ( $U_c$ ) y después de esto se descarga al voltaje  $U_c - \Delta U$  en el que el  $\Delta U$  está entre 0 y  $U_c$ .
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el voltaje de acondicionamiento ( $U_c$ ) se incrementa gradualmente hasta el voltaje de trabajo ( $U_w$ )
3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el voltaje de trabajo ( $U_w$ ) es superior a 3 V.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el número de las etapas de acondicionamiento está predeterminado por la etapa de voltaje ( $\Delta U_c$ ) de modo que se alcance el voltaje de trabajo ( $U_w$ ) del supercondensador.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el supercondensador antes del tratamiento por voltaje de acondicionamiento ( $U_c$ ) se estabiliza electroquímicamente por ciclado galvanostático a  $U_c$  menor de 3,0 V hasta que se obtiene un rendimiento estable de acuerdo con ESR y la capacitancia.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el carbono micro/mesoporoso es carbono derivado de carburo o en el que el carbono micro/mesoporoso es carbono activado derivado de cáscara de coco o en el que el carbono micro/mesoporoso es carbono activado derivado de resina fenólica.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el electrolito usado para la inmersión del electrodo de carbono micro/mesoporoso se selecciona del electrolito orgánico incluyendo disolventes orgánicos: nitrilos tales como acetonitrilo, acrilonitrilo y propionitrilo; sulfóxidos tales como dimetil, dietil, etilmetil y bencilmetilsulfóxido; amidas tales como dimetilformamida y pirrolidonas tales como N-metilpirrolidona, disolvente orgánico aprótico polar tal como un disolvente de éster cíclico, carbonato de cadena, carbonato cíclico, éter de cadena y/o éter cíclico o una mezcla de dichos disolventes y una sal.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la sal de electrolito se puede seleccionar del grupo de tetrafluoroboratos, o hexafluorofosfatos o trifluorometanosulfonato de tetraalquilamonio, tetraquis(dialquilamino)fosfonio, N,N-dialquil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanodiiio o su mezcla.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el electrolito usado para la inmersión del electrodo de carbono micro/mesoporoso puede ser también al menos un líquido iónico tal como seleccionado del grupo que consiste en: bis(trifluorometilsulfonil)imida de butiltrimetilamonio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-metil-3-propilimidazolio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio, yoduro de 1-metil-3-propilimidazolio, tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-metil-1-propilpiperidinio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-2-metilpiridinio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-4-metilpiridinio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-1-metilpirrolidinio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de dietilmetilsulfonio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio, y mezclas de los mismos.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que antes del acondicionamiento del supercondensador se almacena la célula del supercondensador después del llenado con el electrolito a la temperatura que es mayor que una temperatura ambiente para la penetración de los microporos por el electrolito donde el efecto destructivo del calor de adsorción se suprime por el proceso de acondicionamiento de múltiples etapas.
11. Supercondensador acondicionado de acuerdo con el método de la reivindicación 1 al voltaje de trabajo por encima de 3 voltios que comprende al menos un par de los electrodos de carga positiva y negativa, incluyendo al menos un electrodo de carbono micro/mesoporoso polarizable, en el que los electrodos de carbono se intercalan con un separador conductor de iones poroso y se sumergen con el electrolito para la penetración de microporos mediante el electrolito, revestidos desde el lado del colector de corriente con una capa fina de aluminio.
12. Supercondensador de acuerdo con la reivindicación 11 en el que el electrodo de carbono comprende un carbono derivado de carburo (CDC) o un carbono activado derivado de cáscara de coco o un carbono activado derivado de resina fenólica.

13. Supercondensador de acuerdo con la reivindicación 12 en el que el electrodo de carbono comprende un carbono derivado de carburo (CDC) en el que los términos microporos y mesoporos distinguen los poros, cuyos tamaños son menores de 2 nm y 2-50 nm, respectivamente.
- 5 14. Supercondensador de acuerdo con la reivindicación 11 en el que comprende pares de electrodos desde electrodos con carga positiva y negativa que se conectaron en paralelo.



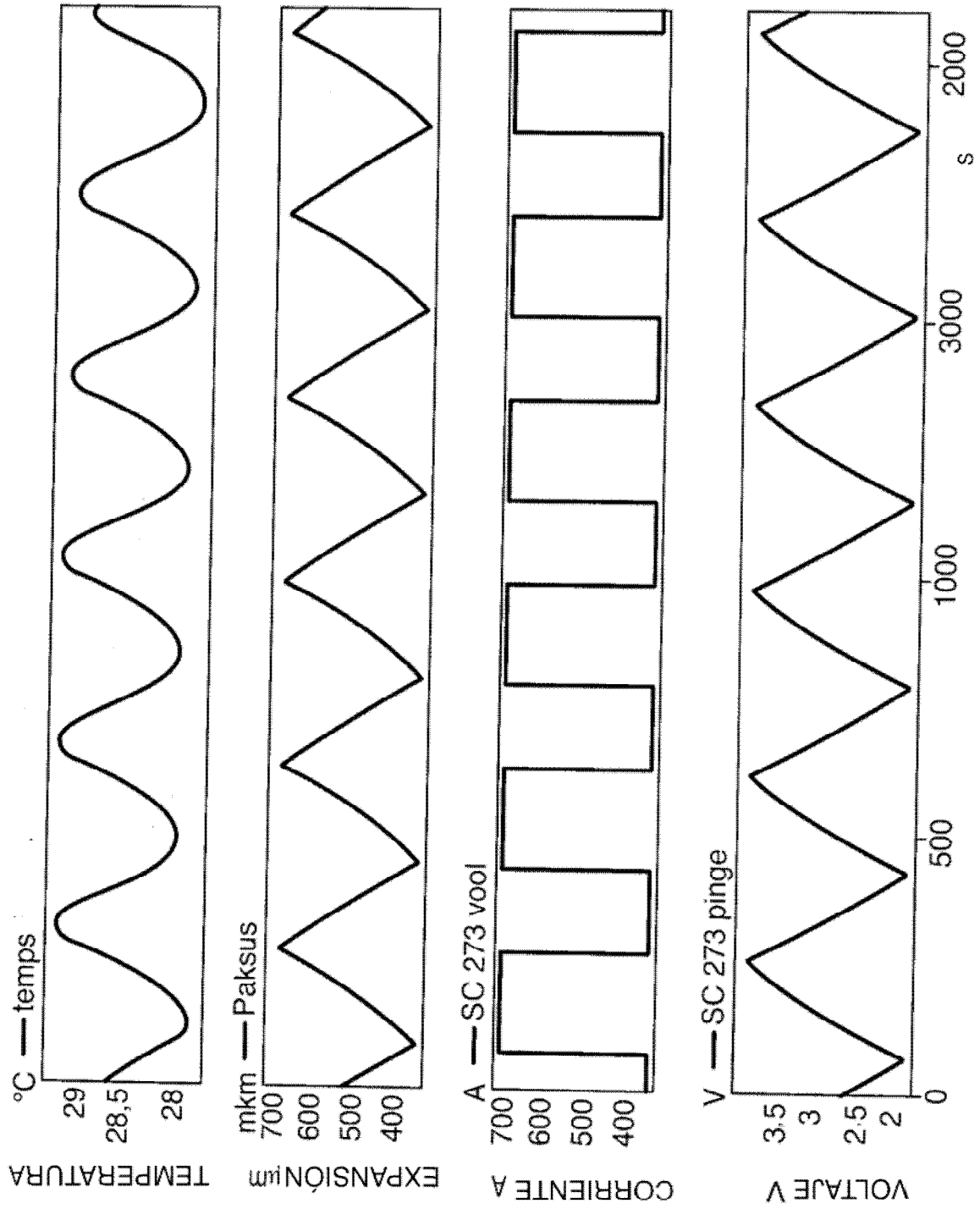


Fig. 1

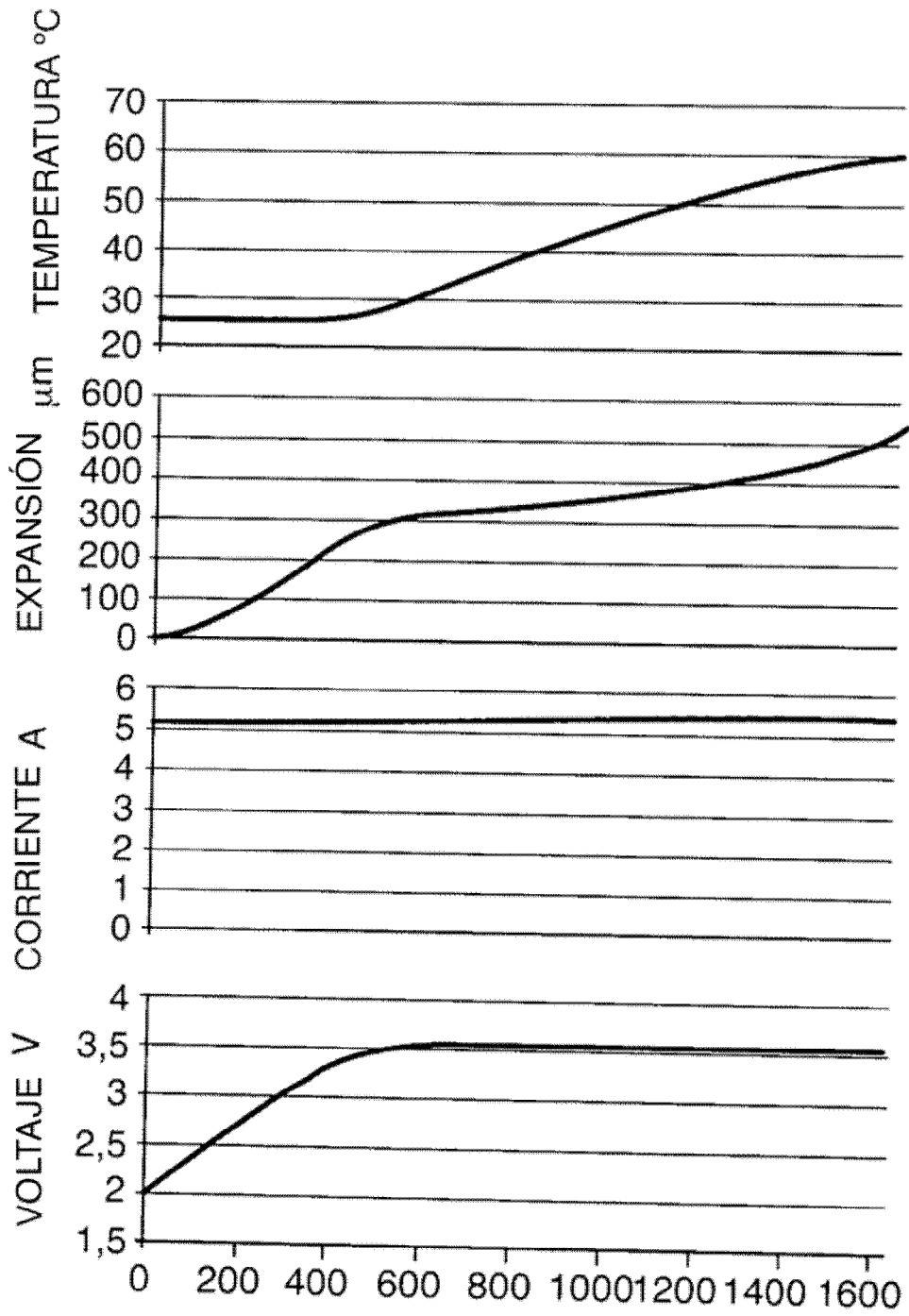


Fig. 2

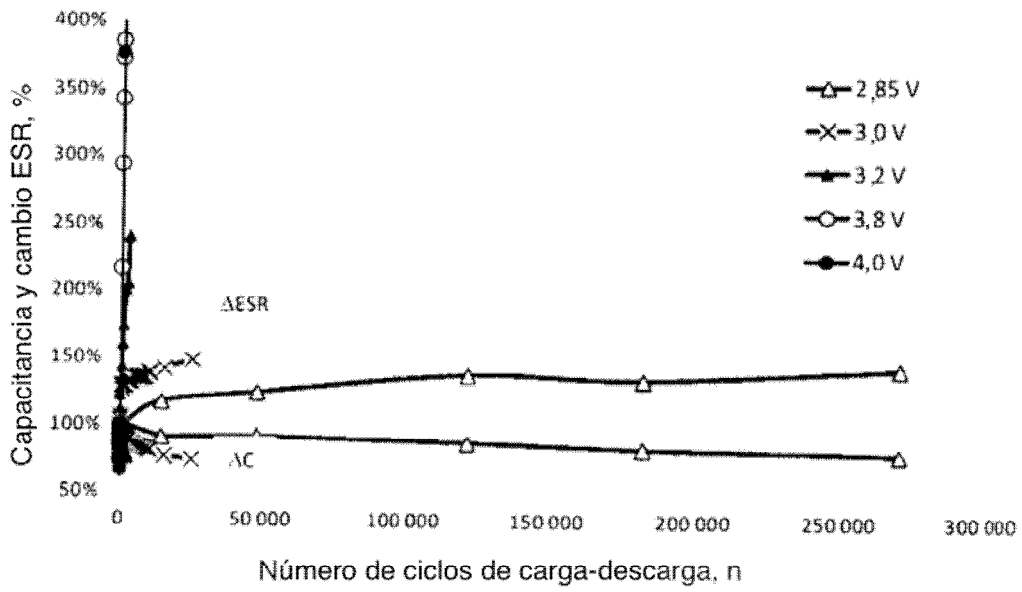


Fig. 3

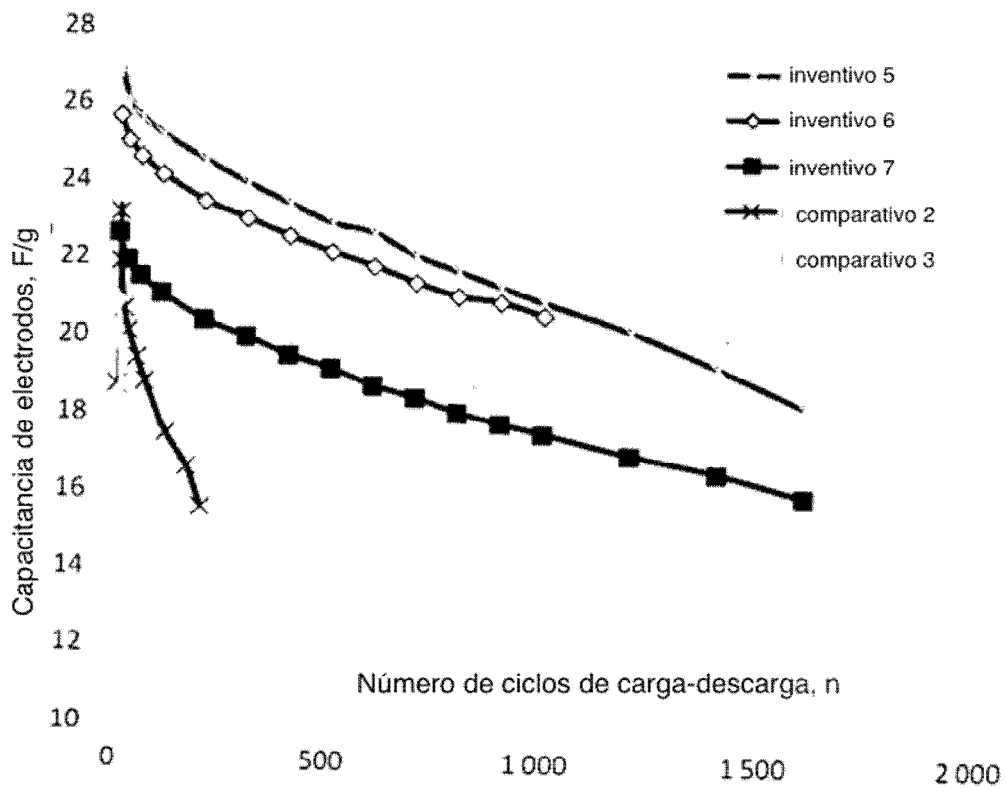


Fig. 4

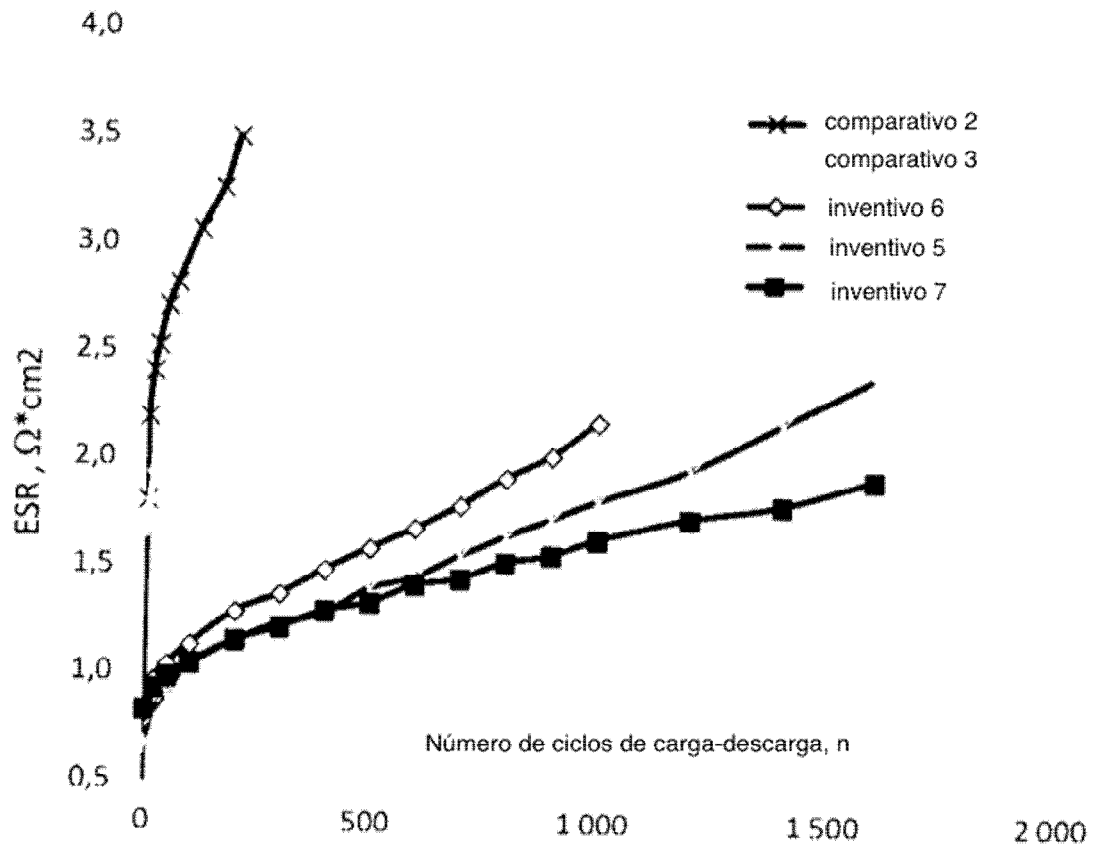


Fig. 5