

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 224**

51 Int. Cl.:

H01G 11/46 (2013.01)

H01G 11/86 (2013.01)

C04B 35/628 (2006.01)

C01G 23/04 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

H01G 11/38 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2014 PCT/CN2014/087832**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15043538**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2014 E 14849668 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 3062323**

54 Título: **Material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio y procedimiento de fabricación del mismo**

30 Prioridad:

29.09.2013 CN 201310455782

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

07.03.2019

73 Titular/es:

**SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE
ACADEMY OF SCIENCES (100.0%)
No.1295 Ding Xi Road Changning District
Shanghai 200050, CN**

72 Inventor/es:

**HUANG, FUQIANG;
WANG, ZHOU y
YANG, CHONGYIN**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 703 224 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

Material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio y procedimiento de fabricación del mismo

5 SECTOR DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un material de electrodo de supercondensador con óxido de titanio nanoestructurado, conductor como sustancia activa, y particularmente a un procedimiento para activar el rendimiento de almacenamiento de energía pseudocapacitiva del dióxido de titanio mediante reducción y/o modificación por dopaje y aplicarlo a supercondensadores.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En la actualidad, la crisis energética y el calentamiento global se han convertido en problemas importantes que afectan a la supervivencia y el desarrollo humanos y, por lo tanto, la demanda de desarrollo de energía limpia y renovable, tal como energía eólica y energía solar, está aumentando. Sin embargo, debido a la inestabilidad de las centrales eléctricas de generación de energía eólica y solar y su solución de suministro centralizado, una condición previa para la utilización a gran escala de estas fuentes de energía es el desarrollo de dispositivos adecuados de almacenamiento de energía de alta capacidad y alta potencia. Como ejemplo, al utilizar el sistema de transporte con las necesidades de almacenamiento de energía más representativas, la solución más exitosa en la actualidad es una batería química secundaria (tal como una batería de iones de litio) utilizada en pequeños vehículos eléctricos. Dicha batería tiene una alta energía específica pero una baja densidad de potencia de no más de 500 W/kg, y genera calor interno y se calienta durante una descarga bajo una gran corriente de impulsos o una carga rápida, reduciendo de este modo la vida útil de la batería, e incluso causando peligro. Para los autobuses, los vagones de carga y los ferrocarriles de alta velocidad con mayores necesidades de energía, está claro que las baterías químicas secundarias no pueden satisfacer dichas necesidades. Esto requiere un nuevo sistema de almacenamiento de energía que pueda proporcionar tanto una alta capacidad como una alta potencia.

Un condensador electroquímico, también conocido como supercondensador, es un nuevo dispositivo de almacenamiento de energía desarrollado desde los años 70 y 80, y un nuevo sistema de almacenamiento de energía con un rendimiento y un mecanismo de funcionamiento entre los condensadores electrónicos y las baterías químicas. Aumenta drásticamente el límite superior de la capacitancia en de 3 a 4 órdenes de magnitud, alcanzando una capacitancia alta de un nivel de faradio (F). En la actualidad, las baterías secundarias de uso común, como las baterías de níquel-cadmio, las baterías de hidruro de níquel metálico y las baterías de iones de litio tienen una alta energía específica pero una baja densidad de potencia de no más de 500 W/kg, y generan calor interno y calentamiento en una gran descarga de corriente de impulsos o una carga rápida, reduciendo de este modo la vida útil de dichas baterías e incluso causando peligro. Las pilas de combustible también tienen defectos de baja densidad de potencia y baja resistencia a la carga y descarga de impulsos altos. El supercondensador, como nuevo elemento de almacenamiento de energía, tiene un rendimiento entre los condensadores electrostáticos convencionales y las baterías, con las siguientes características: 1. alta densidad de energía (1 ~ 10 Wh/kg); 2. alta densidad de potencia (2 kw/kg) y descarga de alta corriente (varios miles de amperios); 3. larga vida útil (más de 100.000 veces); 4. amplio intervalo de temperatura (-40 ~ 70 °C); 5. alta velocidad de carga (decenas de segundos); 6. larga vida útil (varios años); 7. libre de mantenimiento y respetuoso con el medio ambiente. Estas características satisfacen las demandas de nuevos dispositivos de energía y de almacenamiento energía con la mayor densidad de energía y densidad de potencia requeridas por el desarrollo de la ciencia y la tecnología y la mejora de los estándares de vida humana, y tienen importantes y amplias perspectivas de aplicación en los sectores de las comunicaciones móviles, la tecnología de la información, electrónica de consumo, vehículos eléctricos y aeroespacial y, por lo tanto, están recibiendo cada vez más atención en el mundo.

Hay dos tipos de materiales de supercondensador basados en los mecanismos de funcionamiento de los mismos. Un tipo es un material de supercondensador de doble capa, que almacena energía basada principalmente en una migración dirigida de iones de electrolito en una superficie del electrodo. Por lo tanto, el área superficial específica del material de electrodo tiene una influencia importante sobre la capacitancia de doble capa. Los materiales de carbono (por ejemplo, nanotubos de carbono, carbón activado, grafeno, etc.) se utilizan ampliamente como materiales de electrodo para condensadores de doble capa, debido a su gran área superficial específica y estabilidad. El carbón activado, un representante de los materiales de carbono, ahora se utiliza en la gran mayoría de los supercondensadores comerciales. Debido a las limitaciones del almacenamiento de energía de doble capa, este tipo de condensador generalmente tiene una capacitancia específica de menos de 300 F/g, lo que hace que su densidad de energía sea mucho menor que los requisitos de aplicación. Otro tipo, llamado material pseudocapacitivo redox de Faraday, almacena energía principalmente mediante la reacción redox del material de electrodo. El mecanismo de almacenamiento de energía de inserción y extracción rápida de iones en la superficie del material hace que dicho material tenga una capacitancia específica más alta. Los representantes del material son ciertos óxidos de metales de transición (tales como óxido de rutenio, dióxido de manganeso, óxido de níquel, óxido cobaltoso, etc.) y polímeros conductores (como polianilina, polipirrol, etc.). Sin embargo, los materiales de supercondensador utilizados comúnmente presentan, sobre todo, problemas en la aplicación práctica, por ejemplo, los materiales de condensadores de doble capa, tales como el material de carbono, tienen limitaciones de baja

capacitancia y alto coste de producción; dado que su ventana electroquímica solo puede ser positiva, el dióxido de manganeso y el óxido de níquel no se pueden convertir en un dispositivo simétrico, tienen una gran resistencia interna que restringe la densidad de potencia y se atenúan mucho, después de miles de ciclos (el óxido de níquel se atenúa en capacitancia en un 60% después de 1.000 ciclos), limitando de este modo enormemente la aplicación en dispositivos; el óxido de rutenio tiene una alta capacitancia específica y una ventana electroquímica simétrica, pero tiene un alto coste porque el metal noble rutenio es costoso; y los polímeros conductores tienen una gran resistencia interna que restringe la densidad de potencia del dispositivo, lo que limita sus aplicaciones prácticas.

El material de dióxido de titanio blanco sin modificar, tal como un óxido de valencia variable de la masa molar más ligera, puede experimentar una reacción pseudocapacitiva redox Ti^{4+}/Ti^{3+} en teoría y tiene una capacitancia teórica de hasta 2.000 F/g, pero en realidad exhibe una capacitancia específica muy baja ($< 0,1 \text{ mF cm}^{-2}$) y una conductividad eléctrica deficiente, y nunca se ha considerado como un material activo disponible para supercondensadores. En la actualidad, el dióxido de titanio se utiliza en supercondensadores sustancialmente de tal manera que el dióxido de titanio está nanoestructurado y mezclado con materiales de supercondensadores convencionales (tales como óxido de manganeso, polímeros, etc.), en los que el dióxido de titanio simplemente sirve como soporte con una gran superficie específica para mejorar el rendimiento de los condensadores convencionales. Yat Li ha descrito que MnO_2 está soportado sobre nanocables de dióxido de titanio negro hidrogenados para proporcionar un dispositivo supercondensador asimétrico (Lu, X.; Yu, M.; Wang, G.; Zhai T.; Xie, S.; Ling, Y.; Tong, Y.; Li, Y. *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 267-272), sin embargo, los nanocables de dióxido de titanio se utilizan para mejorar la conductividad del colector actual mediante hidrogenación, en lugar de servir como materiales activos. Incluso la conductividad de la superficie y la densidad de los portadores de cargas se mejoran después de un tratamiento de hidrogenación de la superficie, el electrodo con dióxido de titanio como material activo principal solo tiene una capacitancia de $\sim 1\text{-}3,2 \text{ mF cm}^{-2}$ según un informe (Lu, X.; Wang, G.; Zhai T.; Yu, M.; Gan, J.; Tong, Y.; Li, Y. *Nano Lett.*, 2012, **12**, 1690-1696), que es mucho menor que la de los materiales de supercondensador convencionales. Recientemente, Yadong Li describió un supercondensador de dióxido de titanio nitrurado. Sin embargo, su capacitancia solo mejora en el caso de que el dióxido de titanio se niture a alta temperatura para generar nitruro de titanio, mientras que una muestra sin un componente de dióxido de titanio debido a un tratamiento de nitruración a baja temperatura no tiene una capacitancia mejorada. Por lo tanto, está claro que la sustancia activa es nitruro de titanio en lugar de dióxido de titanio. (Moon, G.; Joo, J.; Dahl, M.; Jung, H.; Yin, Y. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, DOI:10.1002/adfm. 201301718). Hasta ahora, solo se ha obtenido un mejor rendimiento de capacitancia en el caso de que las matrices de óxido de titanio hidrogenado a alta temperatura sirvan como colector de corriente y los materiales activos de óxido de manganeso estén soportados sobre ellas (Lu, X.; Yu, M.; Wang, G.; Zhai T.; Xie, S.; Ling, Y.; Tong, Y.; Li, Y. *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 267-272).

El documento CN101339848 A se refiere a un supercondensador de iones de litio en el que la carga y la liberación de electricidad se realizan mediante la inserción de iones de litio o la extracción de iones de litio a partir de TiO_2 .

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

A la luz del problema que tienen los materiales de supercondensador existentes, un objetivo de la presente invención es dar a conocer un material de electrodo de supercondensador de alta densidad de potencia, de alta densidad de energía y de bajo coste, un electrodo de supercondensador preparado con él, y un procedimiento para preparar el electrodo de supercondensador.

En el presente documento, en un aspecto, la presente invención da a conocer un material de electrodo de supercondensador a base de dióxido de titanio, que comprende un óxido de titanio conductor como sustancia activa, en el que el óxido de titanio conductor se selecciona del grupo que comprende subóxido de titanio, dióxido de titanio reducido y dióxido de titanio reducido dopado obtenido mediante un tratamiento de dopaje de dióxido de titanio reducido, y el material de electrodo de supercondensador a base de dióxido de titanio tiene una densidad de portadores de carga mayor de 10^{18} cm^{-3} , teniendo la totalidad o una superficie del subóxido de titanio, el dióxido de titanio reducido o el dióxido de titanio reducido dopado capas amorfas que comprenden estructuras defectuosas y, en su superficie, Ti^{3+} activado; y una capacitancia específica en un intervalo de 20 F/g \sim 1,740 F/g, preferentemente 54 \sim 1,670 F/g, bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g; y el subóxido de titanio, el dióxido de titanio reducido o el dióxido de titanio reducido dopado se prepara realizando un tratamiento superficial altamente reductor sobre dióxido de titanio para obtener subóxido de titanio o dióxido de titanio reducido, o realizando un tratamiento superficial altamente reductor y un tratamiento de dopaje sobre dióxido de titanio para obtener dióxido de titanio reducido dopado; en el que el tratamiento superficial altamente reductor y/o el tratamiento de dopaje se realizan a 200 \sim 1.000 °C durante 2 \sim 12 horas.

Preferentemente, la capacitancia específica del material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio está en un intervalo de 20 F/g \sim 1,872 F/g a una velocidad de carga-descarga de 2 mV/s, 15 F/g \sim 1,130 F/g a una velocidad de carga-descarga de 10 mV/s, 10 F/g \sim 930 F/g a una velocidad de carga-descarga de 50 mV/s, y 10 F/g \sim 571 F/g a una velocidad de carga-descarga de 100 mV/s, respectivamente. La capacitancia específica del material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio tiene una atenuación de menos del 5% después de 1.000 ciclos, menos del 8% después de 5.000 ciclos, y menos del 10% después de 10.000 ciclos, respectivamente.

El material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio puede servir como un material activo de electrodo positivo, un material activo de electrodo negativo o un material sinérgico en un supercondensador. El material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio se puede utilizar para construir un supercondensador simétrico con ambos del electrodo positivo y el electrodo negativo comprendiendo el material activo a base de óxido de titanio.

Preferentemente, la totalidad o una superficie del subóxido de titanio, el dióxido de titanio reducido o el dióxido de titanio reducido dopado tiene capas amorfas que comprenden estructuras defectuosas, en las que el elemento dopante incluye un elemento metálico y/o un elemento no metálico, el elemento metálico es uno o más elementos seleccionados del grupo que comprende vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, niobio, molibdeno, tántalo, rutenio, plata, platino, tungsteno, cadmio y rodio, y el elemento no metálico es uno o más elementos seleccionados del grupo que comprende hidrógeno, nitrógeno, carbono, boro, azufre, selenio, fósforo, flúor, cloro, bromo y yodo.

La presente invención utiliza un óxido de titanio conductor como sustancia activa, y lo somete a un tratamiento de reducción y/o de dopaje para formar un dióxido de titanio reducido que tiene una cubierta de TiO_{2-x} amorfa que comprende estructuras defectuosas y Ti^{3+} en su superficie. La cubierta amorfa comprende un gran número de iones de titanio trivalentes activados y puede evitar que se oxiden para estabilizarlos. Adicionalmente, la estructura amorfa suelta permite que los iones de hidrógeno y los iones de metales alcalinos en el electrolito se inserten y extraigan rápidamente, de modo que se proporciona una excelente pseudocapacitancia. Además, la estructura rica en vacantes hace posible dopar elementos no metálicos (hidrógeno, nitrógeno, carbono, boro, azufre, selenio, fósforo, flúor, cloro, bromo, yodo, etc.) y elementos metálicos (vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, niobio, molibdeno, tántalo, rutenio, plata, platino, tungsteno, cadmio, rodio, etc.) en la superficie del dióxido de titanio reducido, para ajustar el contenido de Ti^{3+} y la conductividad para obtener una capacitancia específica más alta (que puede ser mayor de 1.600 F/g). Un dispositivo supercondensador simétrico fabricado a partir del electrodo de supercondensador de dióxido de titanio negro tiene una alta densidad de potencia (98 kW kg^{-1}), una alta densidad energética (110 Wh kg^{-1}) y una alta estabilidad cíclica (7% de atenuación) después de 5.000 ciclos).

Preferentemente, el espesor de la capa amorfa es 0,5 nm o más, preferentemente 2 ~ 10 nm. La estructura defectuosa en la totalidad o la superficie del subóxido de titanio, el dióxido de titanio reducido o el dióxido de titanio reducido dopado incluye vacantes de oxígeno, titanio intersticial y/o unión directa entre titanio y titanio. El color aparente del dióxido de titanio reducido o el dióxido de titanio reducido dopado varía de amarillo a verde a marrón a azul a gris a negro dependiendo de la conductividad, y la densidad de los portadores de carga del polvo varía entre 10^{18} y 10^{22} cm^{-3} .

En otro aspecto, la presente invención da a conocer un electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio que comprende el material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio anterior, estando la sustancia activa del electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio seleccionada del grupo que comprende el subóxido de titanio, el dióxido de titanio reducido y el dióxido de titanio reducido dopado obtenido mediante dopaje elemental del dióxido de titanio reducido.

Como ejemplo, el electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio de la presente invención formado por el material de electrodo de supercondensador es un electrodo a base de dióxido de titanio soportado por un sustrato conductor, en el que el electrodo comprende un sustrato conductor, y el dióxido de titanio reducido o el dióxido de titanio reducido dopado soportado sobre el sustrato conductor. El sustrato conductor incluye un sustrato metálico, un sustrato de material de carbono y un vidrio conductor seleccionado del grupo que comprende FTO, ITO, AZO, $ZnO:B$, $ZnO:Ga$, $ZnO:In$, Cd_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 , $TiO_2:Nb$, $SrTiO_3:Nb$, CuS , $CuAlO_2$ y $CuAlS_2$.

Como otro ejemplo, el electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio de la presente invención formado por el material de electrodo de supercondensador es un electrodo de supercondensador a base de dióxido de titanio independiente formado por el subóxido de titanio, el dióxido de titanio reducido o el dióxido de titanio reducido dopado.

En otro aspecto, la presente invención da a conocer además un primer procedimiento para preparar el electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio anterior, que comprende: realizar un tratamiento superficial altamente reductor sobre dióxido de titanio para obtener subóxido de titanio o dióxido de titanio reducido, o realizar un tratamiento superficial altamente reductor y un tratamiento de dopaje sobre dióxido de titanio para obtener dióxido de titanio reducido dopado;

mezclar el subóxido de titanio, el dióxido de titanio reducido o el dióxido de titanio reducido dopado con un disolvente y un adyuvante para obtener una suspensión; y aplicar como un revestimiento la suspensión sobre un sustrato conductor seguido de secado para obtener un electrodo de supercondensador a base de dióxido de titanio que soporta un sustrato conductor, o secar la suspensión seguido de molienda y fabricación de pastillas para obtener un electrodo de supercondensador a base de dióxido de titanio independiente.

- 5 En la presente invención, el adyuvante puede incluir un aglutinante, un agente conductor, etc. El agente conductor puede ser uno o más agentes seleccionados del grupo que comprende negro de acetileno, negro de humo, fibras de carbono crecidas en vapor, nanotubos de carbono y fibras metálicas. El aglutinante puede ser uno o más agentes seleccionados del grupo que comprende politetrafluoroetileno, fluoruro de polivinilideno, polietileno, polipropileno, poliacrilamida, resina de copolímero de etileno-propileno-dieno, caucho de estireno-butadieno, polibutadieno, caucho de flúor, óxido de polietileno, polivinilpirrolidona, resinas de poliéster, resinas acrílicas, resinas fenólicas, resinas epoxi, alcohol polivinílico e hidroxipropilcelulosa.
- 10 En el procedimiento anterior, la etapa de realizar un tratamiento superficial altamente reductor sobre dióxido de titanio para obtener subóxido de titanio o dióxido de titanio reducido comprende realizar un tratamiento superficial altamente reductor sobre dióxido de titanio utilizando un metal altamente activo o en una atmósfera reductora para obtener dióxido de titanio reducido.
- 15 La etapa de realizar un tratamiento superficial altamente reductor y un tratamiento de dopaje sobre dióxido de titanio para obtener dióxido de titanio reducido dopado comprende: realizar un tratamiento superficial altamente reductor sobre dióxido de titanio utilizando un metal altamente activo o en una atmósfera reductora seguido por realizar un tratamiento de dopaje metálico y/o no metálico; o realizar un tratamiento de dopaje metálico y/o no metálico sobre dióxido de titanio seguido por realizar un tratamiento superficial altamente reductor sobre el dióxido de titanio dopado utilizando un metal altamente activo o en una atmósfera reductora, para obtener dióxido de titanio reducido dopado.
- 20 Preferentemente, el disolvente es uno o más disolventes seleccionados del grupo que comprende agua, alcoholes, polioles, terpenos, N-metil-2-pirrolidona, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, acetato de etilo y propionato de metilo.
- 25 Preferentemente, en la suspensión, la concentración del subóxido de titanio, el dióxido de titanio reducido o el dióxido de titanio reducido dopado es 0,001 ~ 1 g/mL, la concentración del aglutinante es 1 ~ 50 mg/mL, y la relación de masas del agente conductor respecto al dióxido de titanio reducido o al dióxido de titanio reducido dopado es (0,05 ~ 10):1.
- 30 Preferentemente, el procedimiento de revestimiento es uno o más procedimientos seleccionados del grupo que comprende revestimiento por inmersión, revestimiento con cuchilla, revestimiento por rotación, revestimiento por pulverización, serigrafía y revestimiento por inmersión en partículas suspendidas.
- 35 En otro aspecto, la presente invención da a conocer además un segundo procedimiento para preparar el electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio anterior, que comprende:
 aplicar dióxido de titanio sobre un sustrato conductor seguido de secado para obtener un electrodo de dióxido de titanio que soporta un sustrato conductor, o secar una suspensión que contiene dióxido de titanio seguido por molienda y fabricación de pastillas para obtener un electrodo de dióxido de titanio independiente; y
 40 realizar un tratamiento superficial altamente reductor y/o un tratamiento de dopaje sobre el electrodo de dióxido de titanio que soporta un sustrato conductor o el electrodo de dióxido de titanio independiente para obtener el electrodo de supercondensador.
- 45 En el procedimiento anterior, el tratamiento superficial altamente reductor y/o el tratamiento de dopaje pueden ser:
 realizar un tratamiento superficial altamente reductor sobre el electrodo de óxido de titanio que soporta un sustrato conductor o el electrodo de dióxido de titanio independiente utilizando un metal altamente activo o en una atmósfera reductora;
 realizar un tratamiento superficial altamente reductor sobre el electrodo de óxido de titanio que soporta un sustrato conductor o el electrodo de dióxido de titanio independiente utilizando un metal altamente activo o en una atmósfera reductora seguido por realizar un tratamiento de dopaje metálico y/o no metálico; o
 50 realizar un tratamiento de dopaje metálico y/o no metálico sobre el electrodo de óxido de titanio que soporta un sustrato conductor o el electrodo de dióxido de titanio independiente seguido por realizar un tratamiento superficial altamente reductor utilizando un metal altamente activo o en una atmósfera reductora.
- 55 Preferentemente, el procedimiento para aplicación puede ser uno o más procedimientos seleccionados del grupo que comprende revestimiento por inmersión, revestimiento con cuchilla, revestimiento por rotación, revestimiento por pulverización, procedimiento de serigrafía, revestimiento por inmersión en partículas suspendidas, electrodeposición anódica, electrodeposición catódica, electroforesis, pirólisis por pulverización, deposición química en fase de vapor y deposición física en fase de vapor.
- 60 Preferentemente, el tratamiento superficial altamente reductor y/o el tratamiento de dopaje se realizan a 200 ~ 1.000 °C durante 2 ~ 12 horas. El tratamiento superficial altamente reductor se realiza, preferentemente, a 300 ~ 500 °C. El tratamiento de dopaje se realiza, preferentemente, a 400 ~ 600 °C.
- 65 Preferentemente, el dióxido de titanio tiene una o más fases seleccionadas del grupo que comprende fase amorfa, fase anatasa, fase rutilo y fase brookita; y el dióxido de titanio tiene una o más morfologías seleccionadas del grupo que comprende bola, barra, banda, tubo y polígonos irregulares.

En la presente invención, se emplea un tratamiento de reducción y/o un tratamiento de dopaje para tomar oxígeno de la superficie del dióxido de titanio, de modo que una capa amorfa que comprende estructuras defectuosas y Ti^{3+} se forme en la superficie del dióxido de titanio, lo que da como resultado un cambio de las propiedades aislantes del óxido de titanio intrínseco y una mejora de la conductividad del dióxido de titanio resultante, haciendo del dióxido de titanio resultante una sustancia activa adecuada para los materiales de supercondensador. De acuerdo con los procedimientos de la presente invención, un tratamiento a gran escala se puede realizar directamente con polvos de dióxido de titanio y un sustrato conductor con dióxido de titanio soportado sobre él para obtener un supercondensador de dióxido de titanio de alto rendimiento. En comparación con los ultracondensadores convencionales, el material de la presente invención es de bajo coste, requiere poco equipo y se puede preparar en un período corto, y el condensador preparado tiene una alta densidad de energía, una alta densidad de potencia y alta estabilidad cíclica, teniendo de este modo amplias aplicaciones prospectivas. La presente invención utiliza óxido de titanio como sustancia activa, y lo somete a un tratamiento de reducción y/o de dopaje, para dar un dispositivo supercondensador de dióxido de titanio con una alta densidad de potencia, una alta densidad de energía y una alta estabilidad cíclica. Los procedimientos dados a conocer en el presente documento tienen una buena capacidad de control para el proceso, son de proceso simple y de bajo coste, pueden preparar un dispositivo supercondensador de alto rendimiento y son adecuados para la producción industrial.

En la presente invención, los materiales de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio puede servir como un material sinérgico, es decir, el material conductor de óxido de titanio puede utilizarse junto con otras sustancias activas para supercondensadores para mejorar de forma sinérgica el rendimiento de los supercondensadores, específicamente, para mejorar significativamente la estabilidad electroquímica y la capacitancia de los materiales pseudocapacitivos convencionales tales como metales de transición y polímeros conductores orgánicos, y para mejorar la capacitancia específica de los condensadores de doble capa a base de carbono.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 muestra imágenes de un polvo de nano dióxido de titanio reducido (TiO_{2-x}) obtenido mediante reducción de polvos de TiO_2 intrínseco y dióxido de titanio reducido dopado obtenidos mediante dopaje con hidrógeno (TiO_2-H), dopaje con nitrógeno (TiO_2-N), dopaje con azufre (TiO_2-S) y dopaje con yodo (TiO_2-I) para el dióxido de titanio reducido, por medio del procedimiento dado a conocer en el presente documento; y un diagrama de flujo de la utilización de un polvo de dióxido de titanio reducido o un polvo de dióxido de titanio reducido dopado como sustancia activa para preparar una suspensión y a continuación para preparar un material de electrodo de supercondensador de dióxido de titanio de alta eficiencia.

La figura 2 muestra un diagrama de flujo de la utilización del TiO_2 intrínseco como sustancia activa para preparar una suspensión y a continuación para preparar un material de electrodo de dióxido de titanio, y realizar un tratamiento de reducción y un tratamiento de dopaje sobre el material de electrodo para obtener un material de electrodo de supercondensador de TiO_2 de alta eficiencia, por medio del procedimiento dado a conocer en el presente documento.

La figura 3 muestra imágenes de MET y MEB del nano dióxido de titanio soportado sobre una red de níquel por medio del procedimiento dado a conocer en el presente documento.

La figura 4 muestra imágenes de electrodos de supercondensador de óxido de titanio obtenidos aplicando como revestimiento una suspensión sobre una red de níquel en (a), crecimiento in situ sobre una lámina de titanio a través de anodización en (b), y molienda y fabricación de pastillas (un electrodo independiente) en (c); y una imagen de una prueba electroquímica con tres electrodos en (d).

La figura 5 muestra (a) una comparación de curvas de CV a una velocidad de barrido de 100 mV/s de un electrodo preparado aplicando como revestimiento un polvo de óxido de titanio comercial (P25) sin un tratamiento de acuerdo con el procedimiento de la presente invención sobre una red de Ni, y electrodos de supercondensador preparados aplicando como revestimiento polvos de P25 negro sobre una red de Ni, obteniéndose los polvos de P25 negro realizando tratamientos de reducción sobre el polvo de óxido de titanio comercial (P25) utilizando metal de aluminio como metal altamente activo a 300 °C, 400 °C y 500 °C, respectivamente, durante 8 horas seguido por un tratamiento de nitruración a 600 °C durante 4 horas en amoníaco gaseoso; y (b) una curva de carga-descarga bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g de un electrodo de supercondensador preparado aplicando como revestimiento un polvo de P25 negro (P25-N) sobre una red de Ni, obteniéndose el polvo de P25 negro realizando un tratamiento de reducción sobre el polvo de óxido de titanio comercial (P25) utilizando metal de aluminio como metal altamente activo a 500 °C durante 8 horas seguido por un tratamiento de nitruración a 600 °C durante 4 horas en amoníaco gaseoso, por medio de la solución (a) de la presente invención.

La figura 6 muestra (a) una curva de CV a una velocidad de barrido de 100 mV/s y (b) una curva de carga-descarga bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g de un electrodo de supercondensador preparado aplicando un polvo de dióxido de titanio amorfo sobre una red de Ni, obteniéndose el polvo de dióxido de titanio amorfo mediante un

tratamiento de reducción a 500 °C durante 8 horas seguido por un tratamiento de nitruración a 600 °C durante 4 horas en amoniaco gaseoso de acuerdo con los procedimientos de la presente invención; y (c) una curva de CV a una velocidad de barrido de 100 mV/s y (d) una curva de carga-descarga bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g de un dispositivo simétrico compuesto por los electrodos de supercondensador.

La figura 7 muestra un gráfico que ilustra un cambio en la capacitancia en una prueba de 5.000 ciclos de un electrodo de supercondensador preparado sometiendo a una red de Ni revestida con un polvo de dióxido de titanio amorfo a un tratamiento de reducción a 500 °C durante 8 horas utilizando metal de aluminio como metal altamente activo seguido por un tratamiento de nitruración a 600 °C durante 4 horas en amoniaco gaseoso de acuerdo con los procedimientos de la presente invención.

La figura 8 muestra (a) una curva de CV a una velocidad de barrido de 2 mV/s y (b) una curva de carga-descarga bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g de un electrodo de supercondensador independiente preparado realizando fabricación de pastillas sobre un polvo de dióxido de titanio amorfo que se obtiene mediante un tratamiento de reducción a 500 °C durante 8 horas seguido por un tratamiento de nitruración a 600 °C durante 4 horas en amoniaco gaseoso; y (c) una curva de CV a una velocidad de barrido de 2 mV/s y (d) una curva de carga-descarga bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g de un dispositivo simétrico compuesto por el electrodo de supercondensador independiente.

La figura 9 muestra (a) una curva de CV a una velocidad de barrido de 100 mV/s; (b) una curva de carga-descarga bajo una densidad de corriente de carga-descarga de 0,5 mA/cm²; (c) capacitancias por unidad de área obtenidas calculando curvas de CV a diversas velocidades de barrido; y (d) un gráfico que ilustra un cambio en la capacitancia en una prueba de 2.000 ciclos de un electrodo de supercondensador preparado anodizando una lámina de titanio para dar nanotubos de dióxido de titanio seguido por un tratamiento de reducción a 500 °C durante 8 horas de acuerdo con los procedimientos de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES

La presente invención se describirá adicionalmente con las siguientes realizaciones a continuación con referencia a los dibujos. Debe entenderse que los dibujos y las siguientes realizaciones solo se utilizan para explicar la presente invención, y no limitan la presente invención.

La presente invención pretende superar los problemas (tales como no tener en cuenta la densidad de energía y la densidad de potencia, el alto coste, la incapacidad de convertirse en un dispositivo simétrico, el ciclo de rendimiento deficiente, etc.) de los materiales de supercondensador convencionales para proporcionar un material de electrodo de supercondensador con una mayor densidad de potencia, una mayor densidad de energía y una mejor ciclicidad utilizando óxido de titanio como sustancia activa principal, un electrodo de supercondensador preparado mediante el material, y un procedimiento para preparar el electrodo de supercondensador. En la presente invención, se emplean un tratamiento de reducción y/o un tratamiento de dopaje para crear defectos en la superficie del dióxido de titanio material que es aislante en estado intrínseco, de modo que el óxido de titanio tenga cierta conductividad y, de este modo, puede utilizarse en un supercondensador. El supercondensador a base de óxido de titanio preparado en la presente invención tiene las ventajas de alta densidad de energía (20 ~ 111,8 Wh/kg), alta densidad de potencia (1 ~ 98 kW/kg) y buena ciclicidad (80% ~ 98% de retención después de 10.000 ciclos), y bajo coste, teniendo de este modo amplias aplicaciones prospectivas.

En primer lugar, la presente invención da a conocer un material de electrodo de supercondensador de dióxido de titanio reducido dopado, incluyendo el material de electrodo de supercondensador dióxido de titanio reducido y dióxido de titanio reducido dopado, que, en su superficie, tienen capas amorfas que comprenden estructuras defectuosas y Ti³⁺ activado, en el que el elemento dopante incluye elementos metálicos y/o no metálicos, el elemento metálico es uno o más elementos seleccionados del grupo que comprende vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, niobio, molibdeno, tántalo, rutenio, plata, platino, tungsteno, cadmio y rodio, el elemento no metálico es uno o más elementos seleccionados del grupo que comprende hidrógeno, nitrógeno, carbono, boro, azufre, selenio, fósforo, flúor, cloro, bromo y yodo. La estructura defectuosa incluye vacantes de oxígeno, titanio intersticial y/o unión directa entre titanio y titanio. El color aparente del dióxido de titanio reducido o el dióxido de titanio reducido dopado varía de amarillo a verde a marrón a azul a gris a negro dependiendo de la conductividad, y la densidad de los portadores de carga del polvo varía entre 10¹⁸ a 10²² cm⁻³. El dióxido de titanio reducido o el dióxido de titanio reducido dopado puede estar soportado sobre un sustrato conductor para formar un electrodo, o formar un electrodo independiente sin soportador mediante fabricación directa de pastillas.

Como se muestra en la imagen de MET de la figura 3, capas amorfas con un espesor de 1 nm o más, por ejemplo 2 ~ 10 nm, se forman en la superficie del óxido de titanio conductor (el dióxido de titanio reducido o el dióxido de titanio reducido dopado). Las capas amorfas comprenden un gran número de iones de titanio trivalentes activados y pueden impedir su oxidación y estabilizarlos. Adicionalmente, la estructura amorfa suelta permite que los iones de hidrógeno y los iones de metales alcalinos en el electrolito se inserten y extraigan rápidamente, de modo que se proporciona una excelente pseudocapacitancia. Además, la estructura rica en vacantes permite dopar elementos no metálicos (hidrógeno, nitrógeno, carbono, boro, azufre, selenio, fósforo, flúor, cloro, bromo, yodo, etc.) y elementos

metálicos (vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, niobio, molibdeno, tántalo, rutenio, plata, platino, tungsteno, cadmio, rodio, etc.) en la superficie, para ajustar el contenido de Ti^{3+} y la conductividad para obtener una mayor capacitancia específica. En la presente invención, una capacitancia específica mayor de 1.600 F/g se puede alcanzar a través de dopaje con nitrógeno. Un dispositivo supercondensador simétrico fabricado a partir del material de electrodo de supercondensador tiene una alta densidad de potencia (98 kW kg^{-1}), una alta densidad de energía (111 Wh kg^{-1}), y una alta estabilidad cíclica (7% de atenuación después de 5.000 ciclos).

El sustrato conductor incluye, aunque sin limitarse a los mismos, un sustrato metálico, un sustrato de material de carbono, y un vidrio conductor seleccionado del grupo que comprende FTO, ITO, AZO, ZnO:B, ZnO:Ga, ZnO:In, Cd_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 , $TiO_2:Nb$, $SrTiO_3:Nb$, CuS, $CuAlO_2$ y $CuAlS_2$.

La presente invención da a conocer dos procedimientos para preparar los dos electrodos de supercondensador anteriores.

El primer procedimiento de preparación (a) comprende: realizar un tratamiento superficial altamente reductor y/o un tratamiento de dopaje sobre dióxido de titanio para obtener un dióxido de titanio reducido o un dióxido de titanio reducido dopado; mezclar el dióxido de titanio reducido dopado con adyuvantes (tales como agente conductor y aglutinante) y disolvente para obtener una suspensión; y aplicar como un revestimiento la suspensión sobre un sustrato conductor seguido de secado para obtener un electrodo que soporta un sustrato conductor, o secar directamente la suspensión seguido por fabricación de pastillas. El tratamiento superficial altamente reductor puede ser anterior al tratamiento de dopaje, por ejemplo, el dióxido de titanio se somete a un tratamiento superficial altamente reductor utilizando un metal altamente activo o en una atmósfera reductora para obtener un dióxido de titanio reducido; y el dióxido de titanio reducido se somete a un tratamiento de dopaje metálico o no metálico para obtener un dióxido de titanio reducido dopado. Sin embargo, debe entenderse que el tratamiento de dopaje puede ser anterior al tratamiento de reducción.

El segundo procedimiento de preparación (b) comprende: aplicar óxido de titanio sobre un sustrato conductor seguido de secado para obtener un electrodo dotado de óxido de titanio, o secar una suspensión que contiene óxido de titanio seguido de fabricación de pastillas para obtener un electrodo independiente; y realizar un tratamiento superficial altamente reductor y un tratamiento de dopaje sobre el electrodo dotado de óxido de titanio o el electrodo de dióxido de titanio independiente para obtener el material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio. El tratamiento superficial altamente reductor puede ser anterior al tratamiento de dopaje, por ejemplo, el electrodo dotado de óxido de titanio se somete a un tratamiento superficial altamente reductor utilizando un metal altamente activo o en una atmósfera reductora para obtener un electrodo dotado de dióxido de titanio reducido; y el electrodo dotado de dióxido de titanio reducido se somete a un tratamiento de dopaje metálico o no metálico para obtener un material de electrodo de supercondensador de dióxido de titanio reducido dopado. Sin embargo, debe entenderse que el tratamiento de dopaje puede ser anterior al tratamiento de reducción.

En el primer procedimiento de preparación (a) y/o el segundo procedimiento de preparación (b), el dióxido de titanio como materia prima incluye, aunque sin limitarse a los mismos, una o más fases seleccionadas del grupo que comprende fase amorfa, fase anatasa, fase rutilo y fase brookita. La morfología del mismo incluye, aunque sin limitarse a los mismos, una o más morfologías seleccionadas del grupo que comprende bola, barra, banda, tubo y polígonos irregulares. El dióxido de titanio puede ser comercial o de fabricación propia, por ejemplo, prepararse a través de hidrólisis de tetracloruro de titanio.

El metal altamente activo utilizado incluye, aunque sin limitarse a los mismos, uno o más metales seleccionados del grupo que comprende litio, magnesio, aluminio, calcio, galio, estroncio, indio y bario. La atmósfera reductora incluye, aunque sin limitarse a los mismos, una mezcla de hidrógeno y argón, en la que la relación de argón respecto a hidrógeno puede ser (0 ~ 20):1.

En lo sucesivo en el presente documento, un proceso según el primer procedimiento de preparación (a) se describirá como un ejemplo.

(a-1) El tratamiento superficial altamente reductor sobre dióxido de titanio.

El dióxido de titanio se somete a un tratamiento superficial altamente reductor utilizando un metal altamente activo o en una atmósfera reductora para obtener dióxido de titanio reducido.

El procedimiento de reducción utilizando un metal altamente activo incluye, aunque sin limitarse a los mismos, uno de o una combinación de un procedimiento de reducción ayudado por metal con zona de temperatura doble y un procedimiento de recocido al vacío de metal mezclado con dióxido de titanio.

Tomando el procedimiento de reducción ayudado por metal con zona de temperatura doble como ejemplo, este puede comprender las siguientes etapas.

1) Un metal altamente activo y un polvo de dióxido de titanio se colocan en diferentes secciones de calentamiento en

un recipiente sellado, respectivamente, y el recipiente se somete a vacío a una presión negativa especificada. El recipiente puede ser un horno tubular sellable y calentable. El dióxido de titanio y el metal altamente activo (por ejemplo, aluminio) se colocan en diferentes posiciones separados entre sí en un sistema sellado para recibir diferentes entornos de calentamiento. La presión negativa especificada puede ser menor de 30 Pa, preferentemente menor de 1 Pa, por ejemplo, menor de 0,1 Pa.

2) La sección en la que se coloca el metal altamente activo y la sección en la que se coloca el dióxido de titanio se calientan a diferentes temperaturas. Específicamente, el metal altamente activo se coloca en una sección con una temperatura más elevada (una primera temperatura, por ejemplo, 500 ~ 1500 °C, preferentemente 700 ~ 1.000 °C), y el dióxido de titanio se coloca en una sección con una temperatura más baja (una segunda temperatura, por ejemplo, 100 ~ 600 °C, preferentemente 300 ~ 500 °C), de modo que se realiza un sistema de reducción con zona de doble temperatura mediante un dispositivo simple. Bajo la presión negativa, el metal altamente activo se calienta para reaccionar con el oxígeno en el sistema, reduciendo de este modo la presión parcial de oxígeno de todo el sistema. Una vez que la presión parcial de oxígeno es menor que la presión parcial de oxígeno de equilibrio del dióxido de titanio, el dióxido de titanio se reduce, y de este modo, se obtiene un dióxido de titanio reducido.

3) Después de un tratamiento durante 2 ~ 12 h, la potencia de calentamiento se apaga. La muestra se enfría, y se obtiene un polvo de dióxido de titanio reducido.

La figura 1 muestra una imagen de un polvo de dióxido de titanio reducido (TiO_{2-x}) obtenido mediante tratamiento de reducción utilizando aluminio como metal altamente activo. Como se muestra en la figura 1, la muestra reducida se volvió negra.

El procedimiento de recocido al vacío de metal mezclado con dióxido de titanio puede comprender el siguiente proceso: un metal altamente activo se mezcla con un polvo de dióxido de titanio, y la mezcla resultante se calienta a 200 ~ 1.000 °C (preferentemente 300 ~ 500 °C) de modo que el dióxido de titanio se reduce.

El procedimiento de realizar un tratamiento de reducción sobre dióxido de titanio en una atmósfera reductora incluye, aunque sin limitarse a los mismos, uno o más procedimientos seleccionados del grupo que comprende un procedimiento de recocido a alta temperatura, un procedimiento de recocido a alta presión y un procedimiento asistido por plasma.

Tomando el procedimiento asistido por plasma como ejemplo, este puede comprender las siguientes etapas.

1) Un polvo de dióxido de titanio se coloca en un recipiente sellado, y el sistema se somete a vacío a una presión de base menor que 30 Pa, preferentemente menor que 1 Pa, por ejemplo menor que 0,1 Pa. El sistema sellado utilizado puede ser, por ejemplo, un horno tubular sellable y calentable.

2) Gas RF (hidrógeno o una mezcla de argón e hidrógeno (con una relación molar de 0 ~ 20): 1)) se suministra al recipiente sellado como se sometió al vacío en la etapa 1). En el presente documento, al sistema sellado se le puede suministrar hidrógeno o una mezcla de argón e hidrógeno en el mismo momento de puesta al vacío de antemano, para expulsar el oxígeno residual del sistema sellado, antes de que se le suministre el gas anterior.

3) El recipiente sellado después de la etapa (b) se calienta a 100 ~ 600 °C, preferentemente 300 ~ 500 °C.

4) Una vez que el recipiente sellado se ha calentado a una temperatura diana como se menciona en la etapa 3), el flujo de gas se regula de tal manera que la presión dentro del recipiente se mantiene a 50 ~ 500 Pa, preferentemente 100 ~ 300 Pa, y la potencia RF se enciende, con su potencia siendo de 50 ~ 500 W, preferentemente 100 ~ 300 W, de modo que el gas en el recipiente se ioniza para generar plasma. Dicho tratamiento dura 2 ~ 12 h.

5) Después del tratamiento, la potencia RF y la potencia de calentamiento se apagan sucesivamente. Después de que la muestra se enfría, el flujo de gas se corta. De este modo, se obtiene un polvo de dióxido de titanio reducido.

(a-2) El tratamiento de dopaje para el polvo de dióxido de titanio reducido.

El polvo de dióxido de titanio reducido se somete a un dopaje no metálico (hidrógeno, nitrógeno, carbono, boro, azufre, selenio, fósforo, flúor, cloro, bromo, yodo, etc.) y/o un dopaje metálico (vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, niobio, molibdeno, tantalio, rutenio, plata, platino, tungsteno, cadmio, rodio, etc.) para dar un dióxido de titanio reducido dopado. Tomando el dopaje con nitrógeno como ejemplo, el proceso puede comprender las siguientes etapas: el polvo de dióxido de titanio reducido se coloca en un recipiente sellado, y al recipiente sellado se le suministra amoníaco gaseoso, y se calienta a 200 ~ 1.000 °C (preferentemente 400 ~ 600 °C) y se mantiene a esta temperatura durante 2 ~ 12 h (preferentemente 4 ~ 8 h) para dar un polvo de dióxido de titanio reducido dopado con nitrógeno. El dopaje con otros elementos no metálicos y/o elementos metálicos puede llevarse a cabo utilizando un dopante correspondiente con referencia al procedimiento anterior o mediante otros procedimientos. Por ejemplo, en el caso de dopaje con azufre, puede suministrarse sulfuro de hidrógeno al

recipiente sellado que se calienta a 200 ~ 1.000 °C (preferentemente 400 ~ 600 °C) y se mantiene a esa temperatura durante 2 ~ 12 h (preferentemente 4 ~ 8 h) para dar un polvo de dióxido de titanio reducido dopado con azufre.

5 (a-3) El polvo de dióxido de titanio reducido dopado y un agente conductor se añaden a un disolvente en el que está disperso un aglutinante, y se agita uniformemente para obtener una suspensión en la que la concentración del polvo de dióxido de titanio reducido dopado es 0,1 ~ 1 g/ml, y la concentración del aglutinante es 10 ~ 50 mg/mL. El agente conductor utilizado incluye, aunque sin limitarse a los mismos, uno o más agentes conductores seleccionados del grupo que comprende negro de acetileno, negro de humo, grafito artificial, grafito natural, grafito en escamas, fibras de carbono crecidas en vapor, nanotubos de carbono, polvos metálicos y fibras metálicas. El aglutinante utilizado incluye, aunque sin limitarse a los mismos, uno o más aglutinantes seleccionados del grupo que comprende politetrafluoroetileno, fluoruro de polivinilideno, polietileno, polipropileno, poliacrilamida, resina de copolímero de etileno-propileno-dieno, caucho de estireno-butadieno, polibutadieno, caucho de flúor, óxido de polietileno, polivinilpirrolidona, resinas de poliéster, resinas acrílicas, resinas fenólicas, resinas epoxi, alcohol polivinílico e hidroxipropilcelulosa. El disolvente utilizado incluye, aunque sin limitarse a los mismos, uno o más disolventes seleccionados del grupo que comprende agua, alcoholes, polioles, terpenos, N-metil-2-pirrolidona, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, acetato de etilo y carbonato-propionato de metilo.

20 (a-4) La suspensión se aplica uniformemente como un revestimiento sobre un sustrato conductor, y el disolvente se seca, para dar el electrodo de supercondensador de dióxido de titanio con reducción dopado de la presente invención. El procedimiento para revestir incluye, aunque sin limitarse a los mismos, uno o más procedimientos seleccionados del grupo que comprende revestimiento por inmersión, revestimiento con cuchilla, revestimiento por rotación, revestimiento por pulverización, serigrafía, revestimiento por inmersión en partículas suspendidas. Como alternativa, el polvo obtenido secando la suspensión se somete a fabricación de pastillas para dar el electrodo de supercondensador de dióxido de titanio con reducción dopado independiente de la presente invención.

En lo sucesivo en el presente documento, un proceso según el segundo procedimiento de preparación (b) se describirá como un ejemplo.

30 (b-1) Se aplica uniformemente dióxido de titanio a un sustrato conductor para dar un electrodo dotado de dióxido de titanio. El procedimiento para aplicar incluye, aunque sin limitarse a los mismos, uno o más procedimientos seleccionados del grupo que comprende revestimiento por inmersión, revestimiento con cuchilla, revestimiento por rotación, revestimiento por pulverización, procedimiento de serigrafía, revestimiento por inmersión en partículas suspendidas, electrodeposición anódica, electrodeposición catódica, electroforesis, pirólisis por pulverización, deposición química en fase de vapor y deposición física en fase de vapor. Como alternativa, el polvo obtenido secando la suspensión se somete a fabricación de pastillas para dar el electrodo de supercondensador de dióxido de titanio independiente.

40 (b-2) El electrodo de dióxido de titanio se somete a un tratamiento superficial altamente reductor. Este tratamiento puede remitir a la etapa (a-1), excepto que el dióxido de titanio en la etapa (a-1) se sustituye por el electrodo de dióxido de titanio. Después de esta etapa, se obtiene un electrodo de dióxido de titanio reducido.

45 (b-3) El electrodo de dióxido de titanio reducido se somete a un tratamiento de dopaje. Este tratamiento puede remitir a la etapa (a-2), excepto que el dióxido de titanio reducido en la etapa (a-2) se sustituye por el electrodo de dióxido de titanio reducido. Después de esta etapa, se obtiene un material de electrodo de dióxido de titanio reducido dopado de la presente invención.

50 La figura 4 en (a) muestra una imagen de una red de Ni revestida con un polvo de dióxido de titanio amorfo de fabricación propia antes del tratamiento y una imagen de una red de Ni revestida con un polvo de dióxido de titanio amorfo negro dopado con nitrógeno, que se obtiene mediante un tratamiento de reducción a 500 °C durante 8 horas utilizando metal de aluminio como metal altamente activo seguido por un tratamiento de nitruración a 600 °C durante 4 horas en amoníaco gaseoso, según el segundo procedimiento de preparación (b) de la presente invención. Puede verse a partir de la figura 4 en (a) que el polvo de dióxido de titanio amorfo aplicado como revestimiento sobre la red de Ni se volvió negro después de los tratamientos de reducción y nitruración.

55 La figura 4 en (b) muestra una comparación gráfica entre un material de electrodo de dióxido de titanio preparado haciendo crecer nanotubos de dióxido de titanio sobre una lámina de titanio a través de anodización, y un electrodo de supercondensador obtenido sometiendo a este material de electrodo de dióxido de titanio a un tratamiento de reducción utilizando metal de aluminio como metal altamente activo a 300 °C, 400 °C y 500 °C, respectivamente, durante 8 horas, seguido por un tratamiento de nitruración a 600 °C durante 4 horas en amoníaco gaseoso, según el segundo procedimiento de preparación (b) de la presente invención.

65 La figura 4 en (c) muestra una imagen de un electrodo de supercondensador independiente obtenido mediante un proceso en que un polvo de P25 negro se elabora a una suspensión, a continuación la suspensión se seca y se transforma en pastillas, con el polvo de P25 negro preparándose mediante un tratamiento de reducción utilizando metal de aluminio como metal altamente activo a 300 °C, 400 °C y 500 °C, respectivamente, durante 8 horas seguido

por un tratamiento de nitruración a 600 °C durante 4 horas en amoníaco gaseoso, según el primer procedimiento de preparación (a) de la presente invención.

La figura 5(a) muestra una comparación de curvas de CV a una velocidad de barrido de 100 mV/s de un electrodo preparado aplicando como revestimiento un polvo de óxido de titanio (P25) sin un tratamiento de acuerdo con el procedimiento de la presente invención sobre una red de Ni, y electrodos de supercondensador preparados aplicando como revestimiento polvos de P25 negro sobre una red de Ni, obteniéndose el polvo de P25 negro realizando tratamientos de reducción sobre el polvo de óxido de titanio (P25) utilizando metal de aluminio como metal altamente activo a 300 °C, 400 °C y 500 °C, respectivamente, durante 8 horas, seguido por un tratamiento de nitruración a 600 °C durante 4 horas en amoníaco gaseoso, según el primer procedimiento de preparación (a) de la presente invención. Puede verse, a partir de la figura 5(a), que la capacitancia del electrodo de supercondensador preparado aplicando como revestimiento una suspensión que contiene el polvo reducido sobre una red de Ni aumenta significativamente, y aumenta gradualmente hasta 38 F/g (300 °C), 46 F/g (400 °C) y 52 F/g (500 °C) a medida que aumenta la temperatura en un intervalo de 300 ~ 500 °C (la capacitancia del polvo de óxido de titanio sin un tratamiento de acuerdo con el procedimiento de la presente invención es 0,12 F/g).

La figura 5(b) muestra una curva de carga-descarga bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g de un electrodo de supercondensador preparado aplicando como revestimiento un polvo de P25 negro (P25-N) sobre una red de Ni, obteniéndose el polvo de P25 negro mediante un tratamiento de reducción a 500 °C durante 8 horas utilizando metal de aluminio como metal altamente activo, seguido por un tratamiento de nitruración a 600 °C durante 4 horas en amoníaco gaseoso, según el primer procedimiento de preparación (a) de la presente invención. Puede calcularse que la capacitancia del electrodo de supercondensador preparado aplicando como revestimiento una suspensión que contiene el polvo reducido sobre una red de Ni es 54 F/g.

La figura 6(a) muestra una curva de CV a una velocidad de barrido de 100 mV/s de un electrodo de supercondensador preparado sometiendo a una red de Ni revestida con un polvo de dióxido de titanio amorfo a un tratamiento de reducción a 500 °C durante 8 horas utilizando metal de aluminio como metal altamente activo, seguido por un tratamiento de nitruración a 600 °C durante 4 horas en amoníaco gaseoso, según el segundo procedimiento de preparación (b) de la presente invención. Puede verse, a partir de la figura 6(a), que la capacitancia del electrodo de supercondensador preparado por medio del segundo procedimiento de preparación (b) de la presente invención aumenta significativamente, y se calcula a 571,6 F/g a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

La figura 6(b) muestra una curva de carga-descarga bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g de un electrodo de supercondensador preparado sometiendo a una red de Ni revestida con un polvo de dióxido de titanio amorfo a un tratamiento de reducción a 500 °C durante 8 horas utilizando metal de aluminio como metal altamente activo, seguido por un tratamiento de nitruración a 600 °C durante 4 horas en amoníaco gaseoso, según el segundo procedimiento de preparación (b) de la presente invención. Puede calcularse que la capacitancia del electrodo de supercondensador preparado por medio del segundo procedimiento de preparación (b) de la presente invención bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g es 1.670 F/g.

La figura 6(c) muestra una curva de CV a una velocidad de barrido de 100 mV/s de un dispositivo simétrico compuesto por electrodos de supercondensador preparados sometiendo a una red de Ni revestida con un polvo de dióxido de titanio amorfo a un tratamiento de reducción a 500 °C durante 8 horas utilizando metal de aluminio como metal altamente activo, seguido por un tratamiento de nitruración a 600 °C durante 4 horas en amoníaco gaseoso, según el segundo procedimiento de preparación (b) de la presente invención. Puede verse, a partir de la figura 6(c), que el dispositivo simétrico compuesto por electrodos de supercondensador preparados por medio del segundo procedimiento de preparación (b) de la presente invención puede ampliar de forma estable la ventana de voltaje a 1,4 V a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

La figura 6(d) muestra una curva de carga-descarga bajo una corriente de carga-descarga de 0,5 A/g de un dispositivo simétrico compuesto por electrodos de supercondensador preparados sometiendo a una red de Ni revestida con un polvo de dióxido de titanio amorfo a un tratamiento de reducción a 500 °C durante 8 horas utilizando metal de aluminio como metal altamente activo, seguido por un tratamiento de nitruración a 600 °C durante 4 horas en amoníaco gaseoso, según el segundo procedimiento de preparación (b) de la presente invención. Puede calcularse que la capacitancia del electrodo de supercondensador preparado por medio del segundo procedimiento de preparación (b) de la presente invención es 410 F/g bajo una corriente de carga-descarga de 0,5 A/g, y el dispositivo tiene una densidad de energía de 111,80 Wh/Kg y una densidad de potencia de 98 kW/Kg.

La figura 7 muestra un gráfico que ilustra un cambio en la capacitancia en una prueba de 5.000 ciclos de un electrodo de supercondensador preparado sometiendo a una red de Ni revestida con un polvo de dióxido de titanio amorfo a un tratamiento de reducción a 500 °C durante 8 horas utilizando metal de aluminio como metal altamente activo, seguido por un tratamiento de nitruración a 600 °C durante 4 horas en amoníaco gaseoso, según el segundo procedimiento de preparación (b) de la presente invención. Puede verse, a partir de la figura 7, que el electrodo de supercondensador preparado por medio del segundo procedimiento de preparación (b) de la presente invención aún conserva el 93% de la capacitancia después de 5.000 ciclos.

La figura 8(a) muestra una curva de CV a una velocidad de barrido de 2 mV/s de un electrodo de supercondensador independiente preparado mediante un proceso en que un polvo de dióxido de titanio negro se elabora a una suspensión, a continuación la suspensión se seca y se transforma en pastillas, preparándose el polvo de dióxido de titanio negro sometiendo a un polvo de dióxido de titanio amorfo a un tratamiento de reducción a 500 °C durante 8 horas utilizando metal de aluminio como metal altamente activo, seguido por un tratamiento de nitruración a 600 °C durante 4 horas en amoníaco gaseoso, según el primer procedimiento de preparación (a) de la presente invención. Puede calcularse que el electrodo de supercondensador independiente tiene una capacitancia de 1800 F/g a una velocidad de barrido de 2 mV/s.

La figura 8(b) muestra una curva de carga-descarga bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g de un electrodo de supercondensador independiente preparado mediante un proceso en que un polvo de dióxido de titanio negro se elabora a una suspensión, a continuación la suspensión se seca y se transforma en pastillas, preparándose el polvo de dióxido de titanio negro sometiendo a un polvo de dióxido de titanio amorfo a un tratamiento de reducción a 500 °C durante 8 horas utilizando metal de aluminio como metal altamente activo seguido por un tratamiento de nitruración a 600 °C durante 4 horas en amoníaco gaseoso, según el primer procedimiento de preparación (a) de la presente invención. Puede calcularse que el electrodo de supercondensador independiente tiene una capacitancia de 1.690 F/g bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g.

La figura 8(c) muestra una curva de CV a una velocidad de barrido de 2 mV/s de un dispositivo simétrico compuesto por electrodos de supercondensador independientes preparados mediante un proceso en que un polvo de dióxido de titanio negro se elabora a una suspensión, a continuación la suspensión se seca y se transforma en pastillas, preparándose el polvo de dióxido de titanio negro sometiendo a un polvo de dióxido de titanio amorfo a un tratamiento de reducción a 500 °C durante 8 horas utilizando metal de aluminio como metal altamente activo, seguido por un tratamiento de nitruración a 600 °C durante 4 horas en amoníaco gaseoso, según el primer procedimiento de preparación (a) de la presente invención. Puede verse, a partir de la figura 8(c), que el dispositivo simétrico compuesto por electrodos de supercondensador preparados por medio del primer procedimiento de preparación (a) de la presente invención puede ampliar de forma estable la ventana de voltaje a 1,4 V a una velocidad de barrido de 2 mV/s.

La figura 8(d) muestra que el dispositivo simétrico compuesto por electrodos de supercondensador independientes preparados mediante un proceso en que un polvo de dióxido de titanio negro se elabora a una suspensión, a continuación la suspensión se seca y se transforma en pastillas, preparándose el polvo de dióxido de titanio negro sometiendo a un polvo de dióxido de titanio amorfo a un tratamiento de reducción a 500°C durante 8 horas utilizando metal de aluminio como metal altamente activo, seguido por un tratamiento de nitruración a 600 °C durante 4 horas en amoníaco gaseoso, según el primer procedimiento de preparación (a) de la presente invención, tiene una capacitancia de 1.740 F/g bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g, una densidad de energía de 87 Wh/Kg, y una densidad de potencia de 32 kW/Kg.

La figura 9(a) muestra una curva de CV a una velocidad de barrido de 100 mV/s de un electrodo de supercondensador preparado anodizando una lámina de titanio para dar nanotubos de dióxido de titanio, seguido por un tratamiento de reducción a 500 °C durante 8 horas utilizando metal de aluminio como metal altamente activo, según el segundo procedimiento de preparación (b) de la presente invención. Puede verse, a partir de la figura 9(a), que la capacitancia del electrodo de supercondensador preparado por medio del segundo procedimiento de preparación (b) de la presente invención aumenta significativamente a 82 mF/cm² calculando la curva de CV a una velocidad de barrido de 5 mV/s.

La figura 9(b) muestra una curva de carga-descarga bajo una corriente de carga-descarga de 0,5 mA/cm² de un electrodo de supercondensador preparado anodizando una lámina de titanio para dar nanotubos de dióxido de titanio, seguido por un tratamiento de reducción a 500 °C durante 8 horas utilizando metal de aluminio como metal altamente activo, según el segundo procedimiento de preparación (b) de la presente invención. Puede calcularse que este electrodo de supercondensador tiene una capacitancia de 97 mF/cm² bajo una corriente de carga-descarga de 0,5 mA/cm².

La figura 9(c) muestra capacitancias a diversas velocidades de barrido en un intervalo de 5 mV/s~200 mV/s de un electrodo de supercondensador preparado anodizando una lámina de titanio para dar nanotubos de dióxido de titanio, seguido por un tratamiento de reducción a 500 °C durante 8 horas utilizando metal de aluminio como metal altamente activo, según el segundo procedimiento de preparación (b) de la presente invención. Puede verse, a partir de la figura 9(c), que la capacitancia del electrodo de supercondensador preparado por medio del segundo procedimiento de preparación (b) de la presente invención aumenta significativamente a diversas velocidades de barrido.

La figura 9(d) muestra un gráfico que ilustra un cambio en la capacitancia en una prueba de 2.000 ciclos de un electrodo de supercondensador preparado anodizando una lámina de titanio para dar nanotubos de dióxido de titanio, seguido por un tratamiento de reducción a 500 °C durante 8 horas utilizando metal de aluminio como metal altamente activo, según el segundo procedimiento de preparación (b) de la presente invención. Puede verse, a partir

de la figura 9(d), que el electrodo de supercondensador preparado por medio del segundo procedimiento de preparación (b) de la presente invención aún conserva el 92% de la capacitancia después de 2.000 ciclos.

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá mejor con los siguientes ejemplos representativos. Debe entenderse que los siguientes ejemplos solo se utilizan para explicar la presente invención y no limitan el alcance de la presente invención, y cualquier mejora y modificación no esencial realizada por un experto en la materia basándose en la presente invención, están, todas, dentro del ámbito de protección de la presente invención. Los parámetros específicos a continuación, tales como la temperatura y el tiempo, son solo ejemplares, y un experto en la materia puede elegir valores adecuados dentro de un intervalo apropiado de acuerdo con la descripción de este artículo, y no están restringidos a los valores específicos que se citan a continuación.

Ejemplo 1

Un polvo de óxido de titanio comercial (P25) como materia prima, y un metal de aluminio como metal reductor altamente activo se colocan en diferentes secciones de calentamiento en un horno tubular sellable, respectivamente, y todo el sistema se somete a vacío a 0,1 Pa. A continuación, el aluminio y el óxido de titanio se calientan a 800 °C y 300~500 °C, respectivamente. Después de una reacción de 8 horas, la potencia de calentamiento se apaga, y la muestra se enfría. A una solución de 3 mL de fluoruro de polivinilideno en N-metil-2-pirrolidona (20 mg/mL) se le añaden 0,4 g del polvo de P25 reducido. La mezcla se agita durante 8 h para dar una suspensión de dióxido de titanio dispersada uniformemente. La suspensión de dióxido de titanio se aplica uniformemente como un revestimiento sobre una red de níquel mediante revestimiento con cuchilla, a continuación se seca al vacío a 100 °C durante 8 h.

La imagen del polvo de dióxido de titanio reducido (TiO_{2-x}) se muestra en la figura 1, y a partir de esta se puede ver que el polvo se vuelve negro después de la reducción.

La densidad de portadores de carga del polvo de dióxido de titanio reducido es $8,3 * 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

Las imágenes de MET y MEB del nano dióxido de titanio sobre la red de níquel se muestran en la figura 3, y a partir de esta se puede ver que el dióxido de titanio se aplica uniformemente como un revestimiento sobre la red de níquel, y se forman capas amorfas con un espesor de 2 ~ 10 nm en la superficie del dióxido de titanio reducido.

Como se muestra en la figura 5(a), la capacitancia del electrodo de supercondensador preparado aplicando como un revestimiento el polvo de dióxido de titanio reducido sobre una red de Ni aumenta significativamente. El electrodo de supercondensador preparado aplicando como un revestimiento el polvo de dióxido de titanio sin tratar sobre una red de Ni casi no tiene capacitancia a partir de la comparación de curvas de CV, mientras que hay un área cerrada obvia en las curvas de CV en el caso del polvo tratado, lo que indica que la capacitancia aumenta significativamente, y aumenta gradualmente a medida que aumenta la temperatura.

El electrodo revestido con el polvo de dióxido de titanio reducido se somete a una prueba de carga-descarga de corriente constante, y el resultado se muestra en la figura 5(b). Puede calcularse, a partir de la curva de carga-descarga, que la capacitancia del polvo reducido y nitrurado es 54 F/g bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g.

Ejemplo 2

Un dióxido de titanio amorfo fabricado mediante hidrólisis de tetracloruro de titanio como materia prima, y un metal de aluminio como metal reductor altamente activo se mezclan uniformemente entre sí y se colocan en un horno tubular sellable, y todo el sistema se somete a vacío a 0,1 Pa. A continuación, la muestra se calienta a 300~500 °C. Después de una reacción durante 8 horas, la potencia de calentamiento se apaga, y la muestra se enfría. A continuación, un amoníaco gaseoso se carga en el sistema sellado, y el dióxido de titanio se calienta a 600 °C para someterse a un tratamiento de nitruración durante 4 h. La muestra se saca después del enfriamiento. A una solución de 3 mL de fluoruro de polivinilideno en N-metil-2-pirrolidona (20 mg/ml) se le añaden 0,4 g del polvo blanco reducido. La mezcla se agita durante 8 h para dar una suspensión de dióxido de titanio dispersada uniformemente. La suspensión de dióxido de titanio se aplica uniformemente como un revestimiento sobre una red de níquel mediante revestimiento con cuchilla, a continuación se seca al vacío a 100 °C durante 8 h.

Como se muestra en "TiO₂-N" de la figura 1, el polvo de dióxido de titanio amorfo se vuelve negro después de la reducción y la nitruración. La densidad de portadores de carga del mismo es $8,7 * 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

En la superficie del polvo de dióxido de titanio amorfo reducido y nitrurado se forman capas amorfas con un espesor de 2 ~ 15 nm.

Una prueba de CV muestra que, en comparación con el electrodo mediante aplicación como un revestimiento del polvo amorfo sin tratar sobre la red de níquel, el electrodo de supercondensador obtenido aplicando como un revestimiento el polvo de dióxido de titanio amorfo reducido y nitrurado sobre la red de níquel tiene una capacitancia

5 aumentada significativamente, que es 197 F/g a una velocidad de barrido de 100 mV/s mediante cálculo. Se realiza una prueba de carga-descarga de corriente constante en el electrodo de supercondensador obtenido aplicando como un revestimiento el polvo de dióxido de titanio amorfo reducido y nitrurado sobre la red de níquel, y el resultado del cálculo muestra que la capacitancia del polvo reducido y nitrurado es 273 F/g bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g.

Ejemplo 3

10 Un dióxido de titanio amorfo fabricado mediante hidrólisis de tetracloruro de titanio (el mismo que en el ejemplo 2) como materia prima, y un metal de aluminio como metal reductor altamente activo se mezclan uniformemente entre sí y se colocan en un horno tubular sellable, y todo el sistema se somete a vacío a 0,1 Pa. A continuación, la muestra se calienta a 500 °C. Después de una reacción durante 8 horas, la potencia de calentamiento se apaga, y la muestra se enfría. A continuación, un sulfuro de hidrógeno gaseoso se carga en el sistema sellado, y el dióxido de titanio se calienta a 600 °C para someterse a un tratamiento de sulfuración durante 4 h. La muestra se saca después del enfriamiento. A una solución de 1,5 mL de fluoruro de polivinilideno en N-metil-2-pirrolidona (20 mg/mL) se le añaden 0,4 g del polvo amorfo reducido y sulfurado. La mezcla se agita durante 8 h para dar una suspensión de dióxido de titanio dispersada uniformemente. La suspensión de dióxido de titanio se aplica uniformemente como un revestimiento sobre una red de níquel mediante revestimiento con cuchilla, a continuación se seca al vacío a 100 °C durante 8 h.

20 Como se muestra en "TiO₂-S" de la figura 1, el polvo de dióxido de titanio amorfo se vuelve amarillo después de la reducción y la sulfuración. La densidad de portadores de carga del mismo es $9,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

25 La capacitancia del electrodo de supercondensador obtenido aplicando como un revestimiento el polvo de dióxido de titanio amorfo reducido y sulfurado sobre la red de níquel aumenta significativamente, que es 157 F/g, según se calcula a partir de las curvas de CV a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

30 Se realiza una prueba de carga-descarga de corriente constante sobre el electrodo de supercondensador obtenido aplicando como un revestimiento el polvo de dióxido de titanio amorfo reducido y sulfurado sobre la red de níquel, y el resultado del cálculo muestra que la capacitancia del electrodo es 211 F/g bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g.

Ejemplo 4

35 Un dióxido de titanio amorfo fabricado mediante un procedimiento de coprecipitación de tetracloruro de titanio y cloruro de níquel se utiliza como materia prima, y un metal de aluminio se utiliza como metal reductor altamente activo. El metal de aluminio y el dióxido de titanio dopado con níquel se mezclan uniformemente entre sí y se colocan en un horno tubular sellable, y todo el sistema se somete a vacío a 0,1 Pa. A continuación, la muestra se calienta a 500 °C. Después de una reacción durante 8 horas, la potencia de calentamiento se apaga, y la muestra se enfría. La muestra se saca después del enfriamiento. A una solución de 1,5 ml de fluoruro de polivinilideno en N-metil-2-pirrolidona (20 mg/mL) se le añaden 0,4 g del dióxido de titanio dopado con níquel reducido. La mezcla se agita durante 8 h para dar una suspensión de dióxido de titanio dispersada uniformemente. La suspensión de dióxido de titanio se aplica uniformemente como un revestimiento sobre una red de níquel mediante revestimiento con cuchilla, a continuación se seca al vacío a 100 °C durante 8 h.

45 El polvo de dióxido de titanio dopado con níquel fabricado a través de coprecipitación es verde pálido, y se vuelve verde muy oscuro después de la reducción. La densidad de portadores de carga del dióxido de titanio reducido dopado con níquel es $9,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

50 La capacitancia del electrodo de supercondensador obtenido aplicando como un revestimiento el polvo de dióxido de titanio reducido y dopado con níquel sobre la red de níquel aumenta significativamente, que es 271 F/g, según se calcula a partir de las curvas de CV a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

55 Se realiza una prueba de carga-descarga de corriente constante sobre el electrodo de supercondensador obtenido aplicando como un revestimiento el polvo de dióxido de titanio dopado con níquel, reducido sobre la red de níquel, y el resultado del cálculo muestra que la capacitancia del electrodo es 326 F/g bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g.

Ejemplo 5

60 Un dióxido de titanio amorfo fabricado mediante hidrólisis de tetracloruro de titanio (el mismo que en el ejemplo 2) se utiliza como materia prima. A una solución de 1,5 mL de fluoruro de polivinilideno en N-metil-2-pirrolidona (20 mg/mL) se le añaden 0,4 g del polvo de dióxido de titanio amorfo. La mezcla se agita durante 8 h para dar una suspensión de dióxido de titanio dispersada uniformemente. La suspensión de dióxido de titanio se aplica uniformemente como un revestimiento sobre una red de níquel mediante revestimiento con cuchilla, a continuación se seca al vacío a 100 °C durante 8 h. Un metal de aluminio y el electrodo de red de níquel revestido con el dióxido

de titanio amorfo se mezclan uniformemente entre sí y se colocan en un horno tubular sellable, y todo el sistema se somete a vacío a 0,1 Pa. A continuación, la muestra se calienta a 500 °C. Después de una reacción durante 8 horas, la potencia de calentamiento se apaga. A continuación, un amoníaco gaseoso se carga en el sistema sellado, y el electrodo de red de níquel revestido con el dióxido de titanio amorfo se calienta a 600 °C para nitrurarse durante 4 h. El electrodo se saca después del enfriamiento. Dos electrodos reducidos y nitrurados se ensamblan en un dispositivo supercondensador simétrico, en el que las dos piezas de los electrodos están separadas por un diafragma, y el electrolito es una solución de tetrafluoroborato de tetraetilamonio en acetonitrilo.

Las imágenes de los electrodos de red de níquel revestidos con dióxido de titanio amorfo antes y después de la reducción y la nitruración se muestran en la figura 4 en (a), que muestra que el electrodo es blanco antes del tratamiento, y se vuelve oscuro después de la reducción y la nitruración.

La capacitancia del electrodo de red de níquel revestido con dióxido de titanio amorfo aumenta significativamente después del tratamiento de reducción y nitruración, y es mucho mayor que la del electrodo preparado mediante el procedimiento del ejemplo 2. Como se muestra en la figura 6(a), la capacitancia calculada del electrodo de supercondensador es 571 F/g a una velocidad de barrido de 100 mV/s, la capacitancia específica aumenta gradualmente a medida que la velocidad de barrido disminuye, y las capacitancias del electrodo de supercondensador calculadas a partir de curvas de CV a diversas velocidades de barrido son 930 F/g (50 mV/s), 1130 F/g (10 mV/s) y 1380 F/g (2 mV/s), respectivamente.

La capacitancia del electrodo de red de níquel revestido con dióxido de titanio amorfo aumenta significativamente después del tratamiento de reducción y nitruración, y es mucho mayor que la del electrodo preparado mediante el procedimiento del ejemplo 2. Como se muestra en la figura 6(b), el tiempo de descarga de la curva de carga-descarga aumenta significativamente a medida que la corriente de carga-descarga disminuye, lo que indica que la capacitancia aumenta gradualmente. Puede calcularse, a partir de la curva de carga-descarga bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g, que la capacitancia del electrodo de supercondensador es 1.670 F/g.

Los electrodos de red de níquel revestidos con dióxido de titanio amorfo, después de la reducción y la nitruración, se ensamblan en un dispositivo simétrico. Como se muestra en la figura 6(c), el dispositivo simétrico puede ampliar de forma estable la ventana de voltaje a 1,4 V a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Los electrodos de red de níquel revestidos con dióxido de titanio amorfo, después de la reducción y la nitruración, se ensamblan en un dispositivo simétrico, que se somete a una prueba de carga-descarga bajo una corriente de 0,5 A/g. El resultado de la prueba se muestra en la figura 6(d). El resultado del cálculo muestra que el dispositivo simétrico tiene una capacitancia de 410 F/g, una densidad de energía de 111,80 Wh/Kg, y una densidad de potencia de 98 kW/Kg.

Una prueba de CV de 5.000 ciclos se realiza sobre el electrodo de red de níquel revestido con dióxido de titanio amorfo después de la reducción y la nitruración. Como se muestra en la figura 7, el electrodo conserva el 97,7% de la capacitancia después de 1.000 ciclos, y el 93% de la capacitancia después de 5.000 ciclos.

Ejemplo 6

Un dióxido de titanio amorfo fabricado mediante hidrólisis de tetracloruro de titanio (el mismo que en el ejemplo 2) se utiliza como materia prima. A una solución de 1,5 mL de fluoruro de polivinilideno en N-metil-2-pirrolidona (20 mg/mL) se le añaden 0,4 g del polvo de dióxido de titanio amorfo. La mezcla se agita durante 8 h para dar una suspensión de dióxido de titanio dispersada uniformemente. La suspensión de dióxido de titanio se aplica uniformemente como un revestimiento sobre una red de níquel mediante revestimiento con cuchilla, a continuación se seca al vacío a 100 °C durante 8 h. Un metal de aluminio y el electrodo de red de níquel revestido con el dióxido de titanio amorfo se mezclan uniformemente entre sí y se colocan en un horno tubular sellable, y todo el sistema se somete a vacío a 0,1 Pa. A continuación, la muestra se calienta a 500 °C. Después de una reacción durante 8 horas, la potencia de calentamiento se apaga. A continuación, un sulfuro de hidrógeno gaseoso se carga en el sistema sellado, y el electrodo de red de níquel revestido con el dióxido de titanio amorfo se calienta a 600 °C para sulfurarse durante 4 h. El electrodo se enfría y a continuación se saca.

El electrodo se vuelve amarillo oscuro después de los tratamientos de reducción y sulfuración.

La capacitancia del electrodo de red de níquel revestido con dióxido de titanio amorfo después de la reducción y la sulfuración aumenta significativamente, que es 174 F/g, según se calcula a partir de la curva de CV a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Se realiza una prueba de carga-descarga de corriente constante sobre el electrodo de red de níquel revestido con dióxido de titanio amorfo después de la reducción y la sulfuración, y el resultado del cálculo muestra que la capacitancia del electrodo es 259 F/g bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g.

Ejemplo 7

Un dióxido de titanio amorfo fabricado mediante hidrólisis de tetracloruro de titanio (el mismo que en el ejemplo 2) se utiliza como materia prima. A una solución de 1,5 mL de fluoruro de polivinilideno en N-metil-2-pirrolidona (20 mg/mL) se le añaden 0,4 g del polvo de dióxido de titanio amorfo. La mezcla se agita durante 8 h para dar una suspensión de dióxido de titanio dispersada uniformemente. La suspensión de dióxido de titanio se aplica uniformemente como un revestimiento sobre un FTO mediante revestimiento con cuchilla, a continuación se seca al vacío a 100 °C durante 8 h. Un metal de aluminio y el electrodo de FTO revestido con el dióxido de titanio amorfo se mezclan uniformemente entre sí y se colocan en un horno tubular sellable, y todo el sistema se somete a vacío a 0,1 Pa. A continuación, la muestra se calienta a 500 °C. Después de una reacción durante 8 horas, la potencia de calentamiento se apaga. A continuación, un amoniaco gaseoso se carga en el sistema sellado, y el electrodo de FTO revestido con el dióxido de titanio amorfo se calienta a 600 °C para nitrurarse durante 4 h. El electrodo se enfría y a continuación se saca.

El electrodo de FTO revestido con dióxido de titanio amorfo es blanco antes del tratamiento, y se vuelve oscuro después de la reducción y la nitruración.

La capacitancia del electrodo de FTO revestido con dióxido de titanio amorfo después de la reducción y la nitruración aumenta significativamente, que es 174 F/g, según se calcula a partir de la curva de CV a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Se realiza una prueba de carga-descarga de corriente constante sobre el electrodo de FTO revestido con dióxido de titanio amorfo después de la reducción y la nitruración, y el resultado del cálculo muestra que la capacitancia del electrodo es 470 F/g bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g.

Ejemplo 8

Un dióxido de titanio amorfo fabricado mediante hidrólisis de tetracloruro de titanio (el mismo que en el ejemplo 2) se utiliza como materia prima. A una solución de 1,5 mL de fluoruro de polivinilideno en N-metil-2-pirrolidona (20 mg/mL) se le añaden 0,4 g del polvo de dióxido de titanio amorfo. La mezcla se agita durante 8 h para dar una suspensión de dióxido de titanio dispersada uniformemente. La suspensión de dióxido de titanio se aplica uniformemente como un revestimiento sobre una red de níquel mediante revestimiento con cuchilla, a continuación se seca al vacío a 100 °C durante 8 h. El electrodo de red de níquel revestido con el dióxido de titanio amorfo se coloca en un horno tubular sellable. Todo el sistema se somete a vacío a 0,1 Pa, y se llena con hidrógeno gaseoso. La muestra se calienta a 500 °C. Después de una reacción durante 8 horas, la potencia de calentamiento se apaga y el electrodo se saca. A continuación, un amoniaco gaseoso se carga en el sistema sellado, y el electrodo de red de níquel revestido con el dióxido de titanio amorfo se calienta a 600 °C para nitrurarse durante 4 h. El electrodo se saca después del enfriamiento.

El electrodo se vuelve oscuro después de la reducción con hidrógeno y el dopaje con nitrógeno.

La capacitancia del electrodo de red de níquel revestido con dióxido de titanio amorfo después de reducción por hidrogenación y nitrurado aumenta significativamente a 376 F/g, según se calcula a partir de la curva de CV a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Se realiza una prueba de carga-descarga de corriente constante sobre el electrodo de red de níquel revestido con dióxido de titanio amorfo después de la reducción y la sulfuración, y el resultado del cálculo muestra que la capacitancia del electrodo es 460 F/g bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g.

Ejemplo 9

Un dióxido de titanio amorfo fabricado mediante hidrólisis de tetracloruro de titanio (el mismo que en el ejemplo 2) se utiliza como materia prima, y un metal de aluminio se utiliza como metal reductor altamente activo. El metal de aluminio y el dióxido de titanio se colocan en diferentes secciones de calentamiento en un horno con zona de temperatura doble, respectivamente, y todo el sistema se somete a vacío a 0,1 Pa. A continuación la lámina de electrodo se calienta a 500 °C y el polvo de aluminio se calienta a 850 °C. Después de una reacción durante 8 horas, la potencia de calentamiento se apaga, y la muestra se enfría. Un amoniaco gaseoso se carga en el sistema sellado, y el dióxido de titanio se calienta a 600 °C para nitrurarse durante 4 h. La muestra se saca después del enfriamiento. A una solución de 3 mL de fluoruro de polivinilideno en N-metil-2-pirrolidona (20 mg/mL) se le añaden 0,4 g del polvo de dióxido de titanio negro reducido y nitrurado, y 0,04 g de negro de acetileno. La mezcla se agita durante 8 h para dar una suspensión de dióxido de titanio dispersada uniformemente. La suspensión se seca y se muele para dar un polvo. El polvo se convierte en pastillas para dar un electrodo de dióxido de titanio independiente.

Como se muestra en la figura 8(a), la capacitancia calculada del electrodo de supercondensador calculado es 1.800 F/g a una velocidad de barrido de 2 mV/s.

Como se muestra en la figura 8(b), se calcula a partir de la curva de carga-descarga bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g que la capacitancia del electrodo de supercondensador calculada es 1.690 F/g.

5 Los electrodos independientes se ensamblan en un dispositivo simétrico, que puede ampliar de forma estable la ventana de voltaje a 1,4 V a una velocidad de barrido de 2 mV/s como se muestra en la figura 8(c).

10 Los electrodos independientes se ensamblan en un dispositivo simétrico, que se somete a una prueba de carga-descarga bajo una corriente de 0,5 A/g. El resultado de la prueba se muestra en la figura 8(d). El resultado del cálculo muestra que el dispositivo simétrico tiene una capacitancia de 1.740 F/g, una densidad de energía de 87 Wh/Kg, y una densidad de potencia del 32 kW/Kg [94% de retención de capacitancia después de 10.000 ciclos].

Ejemplo 10

15 Un dióxido de titanio amorfo fabricado mediante hidrólisis de tetracloruro de titanio (el mismo que en el ejemplo 2) se utiliza como materia prima. A una solución de 3 mL de fluoruro de polivinilideno en N-metil-2-pirrolidona (20 mg/mL) se le añaden 0,4 g del polvo de dióxido de titanio amorfo y 0,04 g de negro de acetileno. La mezcla se agita durante 8 h para dar una suspensión de dióxido de titanio dispersada uniformemente. La suspensión se seca y se muele para dar un polvo. El polvo se convierte en pastillas para dar una lámina de electrodo de dióxido de titanio independiente. Un metal de aluminio como metal reductor altamente activo y la lámina de electrodo de dióxido de titanio amorfo se colocan en diferentes secciones de calentamiento en un horno con zona de temperatura doble, respectivamente, y todo el sistema se somete a vacío a 0,1 Pa. A continuación la lámina de electrodo se calienta a 500 °C y el polvo de aluminio se calienta a 850 °C. Después de una reacción durante 8 horas, la potencia de calentamiento se apaga, y la muestra se enfría. Un amoniaco gaseoso se carga en el sistema sellado, y la lámina de electrodo se calienta a 600 °C para nitrurarse durante 4 h. La muestra se saca después del enfriamiento para dar un electrodo de dióxido de titanio reducido y nitrurado independiente.

La capacitancia calculada del electrodo de supercondensador es 1.872 F/g a una velocidad de barrido de 2 mV/s.

30 Se calcula, a partir de la curva de carga-descarga bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g, que la capacitancia del electrodo de supercondensador calculada es 1.740 F/g [93% de retención de capacitancia después de 10.000 ciclos].

Ejemplo 11

35 Una lámina de titanio se anodiza para crecer matrices de nanotubos de titanio en la superficie. Específicamente, se usa cobre como cátodo, se usa una solución de glicol en agua (relación de volumen de etilenglicol:agua = 97:3) que contenía el 0,4% en peso de NH_4F como solución electrolítica, y la lámina de titanio se oxida por aplicación de una fuente de alimentación de 100 V CC durante 25 minutos, seguida de la aplicación de un ultrasonido para retirar los nanotubos que se formaron, dejando los "cuencos" en la superficie de la lámina de titanio; a continuación, la lámina de titanio se oxida mediante la aplicación de una fuente de alimentación de 100 V CC durante 25 minutos nuevamente, para dar nanotubos de alta calidad. La lámina de titanio resultante se seca y se recuece a 500 °C durante 8 h en una atmósfera de aire. Posteriormente, la lámina de titanio con nanotubos de dióxido de titanio crecidos en su interior como materia prima y un metal de aluminio como metal reductor altamente activo se colocan en diferentes secciones de calentamiento en un horno con zona de temperatura doble, respectivamente, y todo el sistema se somete a vacío a 0,1 Pa. A continuación, la lámina de electrodo se calienta a 500 °C y el polvo de aluminio se calienta a 850 °C. Después de una reacción durante 8 horas, la potencia de calentamiento se apaga, y la muestra se saca después del enfriamiento.

50 Una prueba de CV se lleva a cabo a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Como se muestra en la figura 9(a), la capacitancia del electrodo de supercondensador aumenta significativamente a 82 mF/cm², según se calcula a partir de la curva de CV a una velocidad de barrido de 5 mV/s.

55 La curva de carga-descarga del electrodo de supercondensador bajo una corriente de carga-descarga de 0,5 mA/cm² se muestra en la figura 9(b), a partir de la cual puede calcularse que la capacitancia del electrodo de supercondensador es 97 mF/cm² bajo una corriente de carga-descarga de 0,5 mA/cm².

Las capacitancias del electrodo de supercondensador a diversas velocidades de barrido en un intervalo de 5 mV/s ~ 200 mV/s se muestran en la figura 9(c), a partir de la cual puede calcularse que la capacitancia del electrodo de supercondensador aumenta significativamente a cada velocidad de barrido.

60 Un cambio en la capacitancia del electrodo de supercondensador en una prueba de 2.000 ciclos se muestra en la figura 9(d), a partir de la cual puede verse que el electrodo aún conserva el 92% de la capacitancia después de 2.000 ciclos.

Ejemplo 12

Un electrodo de lámina de titanio con nanotubos de dióxido de titanio crecidos en su interior como materia prima, y un metal de aluminio como metal altamente activo se colocan en diferentes secciones de calentamiento en un horno con zona de temperatura doble, respectivamente, y todo el sistema se somete a vacío a 0,1 Pa. A continuación la lámina de electrodo se calienta a 500 °C y el polvo de aluminio se calienta a 850 °C. Después de una reacción durante 8 horas, la potencia de calentamiento se apaga. Después de que la muestra se enfría, un amoníaco gaseoso se carga en el sistema sellado, y la lámina de electrodo se calienta a 600 °C para nitrurarse durante 4 h, a continuación se enfría y se saca para dar un electrodo reducido y nitrurado.

La capacitancia del electrodo es 185 mF/cm², según se calcula a partir de la curva de CV a una velocidad de barrido de 5 mV/s.

La capacitancia del electrodo es 336 mF/cm², según se calcula a partir de la curva de carga-descarga bajo una corriente de carga-descarga de 0,5 mA/cm².

Ejemplo 13

Se adopta un procedimiento de procesamiento que es el mismo que el del ejemplo 2, con un dióxido de titanio rutilo que tiene un tamaño de partícula de 1 micra utilizándose como materia prima, para obtener un dióxido de titanio dopado con nitrógeno de tamaño micrométrico, que tiene una capacitancia de 103 F/g según se calcula a partir de la curva de CV a una velocidad de barrido de 2 mV/s.

La capacitancia del electrodo es 112 F/g, según se calcula a partir de la curva de carga-descarga bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g [96% de retención de capacitancia después de 10.000 ciclos].

Ejemplo 14

Se adopta un procedimiento de procesamiento que es el mismo que el del ejemplo 2, con un dióxido de titanio anatasa que tiene un tamaño de partícula de 2,3 micras utilizándose como materia prima, para obtener un dióxido de titanio dopado con nitrógeno de tamaño micrométrico, que tiene una capacitancia de 55 F/g según se calcula a partir de la curva de CV a una velocidad de barrido de 2 mV/s.

La capacitancia del electrodo es 58 F/g, según se calcula a partir de la curva de carga-descarga bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g [97% de retención de capacitancia después de 10.000 ciclos].

El dióxido de titanio dopado con nitrógeno de tamaño micrométrico se convierte en un dispositivo simétrico por medio de un procedimiento de procesamiento que es el mismo que el del ejemplo 9, que tiene una capacitancia de 42 F/g [94% de retención de capacitancia después de 10.000 ciclos].

Ejemplo 15

Un óxido de titanio dopado con nitrógeno conductor (el mismo que en el ejemplo 2) se utiliza como sinérgico, y sustancias activas de MnO₂ se añaden mediante un procedimiento de deposición electroquímica, para obtener un electrodo compuesto de óxido de titanio dopado con nitrógeno/MnO₂, que tiene una capacitancia de 624 F/g según se calcula a partir de la curva de CV a una velocidad de barrido de 2 mV/s, y el 90% de retención de capacitancia después de 10.000 ciclos.

Ejemplo comparativo 1

Se preparan sustancias activas de MnO₂ en un colector de corriente por medio de un procedimiento de deposición electroquímica (el mismo que en el ejemplo 15), para dar un electrodo de MnO₂ puro, que tiene una capacitancia de 432 F/g según se calcula a partir de la curva de CV a una velocidad de barrido de 2 mV/s, y el 32% de retención de capacitancia después de 10.000 ciclos.

Ejemplo 16

Un óxido de titanio dopado con nitrógeno conductor (el mismo que en el ejemplo 2) se utiliza como sinérgico, y se añaden sustancias activas de NiO mediante un procedimiento de molienda mecánica con bolas, para obtener un electrodo compuesto de óxido de titanio dopado con nitrógeno/NiO, que tiene una capacitancia de 927 F/g según se calcula a partir de la curva de CV a una velocidad de barrido de 2 mV/s, y el 87% de retención de capacitancia después de 10.000 ciclos.

Ejemplo comparativo 2

Se aplican sustancias activas de NiO (las mismas que en el ejemplo 2) como un revestimiento sobre un colector de

corriente para dar un electrodo de NiO puro, que tiene una capacitancia de 798 F/g según se calcula a partir de la curva de CV a una velocidad de barrido de 2 mV/s, y el 27% de retención de capacitancia después de 10.000 ciclos.

Ejemplo 17

5 Un óxido de titanio dopado con nitrógeno conductor (el mismo que en el ejemplo 2) se utiliza como sinérgico, y se añaden sustancias activas de polianilina mediante un procedimiento de deposición electroquímica, para obtener un electrodo compuesto de óxido de titanio dopado con nitrógeno/polianilina, que tiene una capacitancia de 1.200 F/g según se calcula a partir de la curva de CV a una velocidad de barrido de 2 mV/s, y el 92% de retención de capacitancia después de 10.000 ciclos.

Ejemplo comparativo 3

15 Se preparan sustancias activas de polianilina en un colector de corriente por medio de un procedimiento de deposición electroquímica (el mismo que en el ejemplo 17), para dar un electrodo de polianilina pura, que tiene una capacitancia de 967 F/g según se calcula a partir de la curva de CV a una velocidad de barrido de 2 mV/s, y el 17% de retención de capacitancia después de 10.000 ciclos.

Ejemplo 18

20 Un óxido de titanio dopado con nitrógeno conductor (el mismo que en el ejemplo 2) se utiliza como sinérgico, y se añade carbón activado como sustancia activa mediante un procedimiento de molienda mecánica con bolas, para obtener un electrodo compuesto de óxido de titanio dopado con nitrógeno/carbón activado, que tiene una capacitancia de 312 F/g según se calcula a partir de la curva de CV a una velocidad de barrido de 2 mV/s, y el 98% de retención de capacitancia después de 10.000 ciclos.

Ejemplo comparativo 4

30 Se aplican sustancias activas de carbón activado (las mismas que en el ejemplo 18) como un revestimiento sobre un colector de corriente para dar un electrodo de carbón activado puro, que tiene una capacitancia de 180 F/g según se calcula a partir de la curva de CV a una velocidad de barrido de 2 mV/s, y el 97% de retención de capacitancia después de 10.000 ciclos.

Aplicabilidad industrial

35 La presente invención da a conocer un material de electrodo de supercondensador con óxido de titanio conductor como sustancia activa, y se refiere a un procedimiento que requiere poco equipo, tiene un corto período de preparación, es de bajo coste y es capaz de preparar un condensador con buen rendimiento. En comparación con los condensadores convencionales, el supercondensador preparado en el presente documento tiene ventajas de alta densidad de energía, alta densidad de potencia y buena estabilidad cíclica, y tiene amplias aplicaciones prospectivas en áreas de vehículos eléctricos, almacenamiento de energía, etc.

REIVINDICACIONES

1. Material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio, que comprende un óxido de titanio conductor como sustancia activa, caracterizado por que el óxido de titanio conductor se selecciona del grupo que comprende subóxido de titanio, dióxido de titanio reducido, y dióxido de titanio reducido dopado obtenido mediante tratamiento de dopaje de dióxido de titanio reducido, teniendo la totalidad o una superficie del subóxido de titanio, el dióxido de titanio reducido, o el dióxido de titanio reducido dopado capas amorfas que comprenden estructuras defectuosas y, en su superficie, Ti^{3+} activado; y el material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio tiene una densidad de portadores de carga mayor de 10^{18} cm^{-3} , y una capacitancia específica en un intervalo de 20 F/g ~ 1.740 F/g, bajo una corriente de carga-descarga de 1 A/g; y el subóxido de titanio, el dióxido de titanio reducido o el dióxido de titanio reducido dopado se prepara realizando un tratamiento superficial altamente reductor sobre dióxido de titanio para obtener subóxido de titanio o dióxido de titanio reducido, o realizando un tratamiento superficial altamente reductor y un tratamiento de dopaje sobre dióxido de titanio para obtener dióxido de titanio reducido dopado; en el que el tratamiento superficial altamente reductor y/o el tratamiento de dopaje se realizan a 200 ~ 1.000 °C durante 2 ~ 12 horas.
2. Material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio, según la reivindicación 1, caracterizado por que la capacitancia específica del material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio está en un intervalo de 20 F/g ~ 1.872 F/g a una velocidad de carga-descarga de 2 mV/s, 15 F/g ~ 1.130 F/g a una velocidad de carga-descarga de 10 mV/s, 10 F/g ~ 930 F/g a una velocidad de carga-descarga de 50 mV/s y 10 F/g ~ 571 F/g a una velocidad de carga-descarga de 100 mV/s, respectivamente, y tiene una atenuación de menos del 5% después de 1.000 ciclos, menos del 8% después de 5.000 ciclos, y menos del 10% después de 10.000 ciclos, respectivamente.
3. Material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio puede servir como material activo de electrodo positivo, material activo de electrodo negativo, o un material sinérgico en un supercondensador, y el material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio se puede utilizar para construir un supercondensador simétrico con tanto un electrodo positivo como un electrodo negativo que comprende el material activo a base de óxido de titanio.
4. Material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio, según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado por que el elemento dopante es un elemento metálico y/o un elemento no metálico, el elemento metálico es uno o más elementos seleccionados del grupo que comprende vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, niobio, molibdeno, tántalo, rutenio, plata, platino, tungsteno, cadmio y rodio, y el elemento no metálico es uno o más elementos seleccionados del grupo que comprende hidrógeno, nitrógeno, carbono, boro, azufre, selenio, fósforo, flúor, cloro, bromo y yodo.
5. Material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio, según la reivindicación 4, caracterizado por que un espesor de la capa amorfa es 0,5 nm o más.
6. Material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio, según la reivindicación 4 ó 5, caracterizado por que la estructura defectuosa incluye vacantes de oxígeno, titanio intersticial y/o unión directa entre titanio y titanio.
7. Material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio, según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado por que un color aparente del subóxido de titanio, el dióxido de titanio reducido o el dióxido de titanio reducido dopado varía de amarillo a verde a marrón a azul a gris a negro dependiendo de una conductividad.
8. Electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio que comprende el material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio, según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la sustancia activa del electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio se selecciona del grupo que comprende el subóxido de titanio, el dióxido de titanio reducido y el dióxido de titanio reducido dopado obtenido mediante dopaje elemental del dióxido de titanio reducido.
9. Electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio, según la reivindicación 8, caracterizado por que el electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio comprende un sustrato conductor, y el subóxido de titanio, el dióxido de titanio reducido o el dióxido de titanio reducido dopado soportado sobre el sustrato conductor, y el sustrato conductor incluye un sustrato metálico, un sustrato de material de carbono y un vidrio conductor seleccionado del grupo que comprende FTO, ITO, AZO, ZnO:B, ZnO:Ga, ZnO:In, Cd_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 , $TiO_2:Nb$, $SrTiO_3:Nb$, CuS, $CuAlO_2$ y $CuAlS_2$.
10. Electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio, según la reivindicación 8, caracterizado por que el electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio es un electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio independiente formado por el subóxido de titanio, el dióxido de titanio reducido o el dióxido de titanio reducido dopado.

11. Procedimiento para preparar el electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio, según cualquiera de las reivindicaciones 8-10, caracterizado por que el procedimiento comprende:
 5 realizar un tratamiento superficial altamente reductor sobre dióxido de titanio para obtener subóxido de titanio o dióxido de titanio reducido, o realizar un tratamiento superficial altamente reductor y un tratamiento de dopaje sobre dióxido de titanio para obtener dióxido de titanio reducido dopado;
 10 mezclar el subóxido de titanio, el dióxido de titanio reducido o el dióxido de titanio reducido dopado con un disolvente y un adyuvante para obtener una suspensión; y
 15 aplicar como un revestimiento la suspensión sobre un sustrato conductor seguido de secado para obtener un electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio que soporta un sustrato conductor, o secar la suspensión seguido de molienda y fabricación de pastillas para obtener un electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio independiente.
12. Procedimiento, según la reivindicación 11, caracterizado por que el adyuvante incluye un aglutinante, y un agente conductor.
13. Procedimiento, según la reivindicación 11 ó 12, caracterizado por que la etapa de realizar un tratamiento superficial altamente reductor sobre dióxido de titanio para obtener subóxido de titanio o dióxido de titanio reducido comprende realizar un tratamiento superficial altamente reductor sobre dióxido de titanio utilizando un metal altamente activo o en una atmósfera reductora para obtener subóxido de titanio o dióxido de titanio reducido;
 20 la etapa de realizar un tratamiento superficial altamente reductor y un tratamiento de dopaje sobre dióxido de titanio para obtener dióxido de titanio reducido dopado comprende: realizar un tratamiento superficial altamente reductor sobre dióxido de titanio utilizando un metal altamente activo o en una atmósfera reductora seguido por realizar un tratamiento de dopaje metálico y/o no metálico; o realizar un tratamiento de dopaje metálico y/o no metálico sobre
 25 dióxido de titanio seguido por realizar un tratamiento superficial altamente reductor sobre el dióxido de titanio dopado utilizando un metal altamente activo o en una atmósfera reductora, para obtener dióxido de titanio reducido dopado.
14. Procedimiento, según la reivindicación 12, caracterizado por que el agente conductor es uno o más agentes seleccionados del grupo que comprende negro de acetileno, negro de humo, grafito artificial, grafito natural, grafito en escamas, fibras de carbono crecidas en vapor, nanotubos de carbono, polvos metálicos y fibras metálicas.
15. Procedimiento, según la reivindicación 12, caracterizado por que el aglutinante es uno o más agentes seleccionados del grupo que comprende politetrafluoroetileno, fluoruro de polivinilideno, polietileno, polipropileno, poliacrilamida, resina de copolímero de etileno-propileno-dieno, caucho de estireno-butadieno, polibutadieno, caucho de flúor, óxido de polietileno, polivinilpirrolidona, resinas de poliéster, resinas acrílicas, resinas fenólicas, resinas epoxi, alcohol polivinílico e hidroxipropilcelulosa.
16. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 11-15, caracterizado por que el disolvente es uno o más disolventes seleccionados del grupo que comprende agua, alcoholes, polioles, terpenos, N-metil-2-pirrolidona, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, acetato de etilo y propionato de metilo.
17. Procedimiento, según la reivindicación 12, caracterizado por que, en la suspensión, una concentración del subóxido de titanio, el dióxido de titanio reducido o el dióxido de titanio reducido dopado es 0,001 ~ 1 g/ml, una concentración del aglutinante es 1 ~ 50 mg/ml, y una relación de masas del agente conductor respecto al dióxido de titanio reducido o al dióxido de titanio reducido dopado es (0,05 ~ 10):1.
18. Procedimiento, según la reivindicación 11, caracterizado por que el procedimiento de revestimiento es uno o más procedimientos seleccionados del grupo que comprende revestimiento por inmersión, revestimiento con cuchilla, revestimiento por rotación, revestimiento por pulverización, serigrafía y revestimiento por inmersión en partículas suspendidas.
19. Un procedimiento para preparar el electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio, según cualquiera de las reivindicaciones 8 - 10, caracterizado por que el procedimiento comprende:
 55 aplicar dióxido de titanio sobre un sustrato conductor seguido de secado para obtener un electrodo de dióxido de titanio que soporta un sustrato conductor, o secar una suspensión que contiene dióxido de titanio seguido por molienda y fabricación de pastillas para obtener un electrodo de dióxido de titanio independiente; y
 60 realizar un tratamiento superficial altamente reductor y/o un tratamiento de dopaje sobre el electrodo de óxido de titanio que soporta un sustrato conductor o el electrodo de dióxido de titanio independiente para obtener el electrodo de supercondensador.
20. Procedimiento, según la reivindicación 19, caracterizado por que el tratamiento superficial altamente reductor y/o el tratamiento de dopaje es:
 65 realizar un tratamiento superficial altamente reductor sobre el electrodo de óxido de titanio que soporta un sustrato conductor o el electrodo de dióxido de titanio independiente utilizando un metal altamente activo o en una atmósfera reductora;
 realizar un tratamiento superficial altamente reductor sobre el electrodo de óxido de titanio que soporta un sustrato

conductor o el electrodo de dióxido de titanio independiente utilizando un metal altamente activo o en una atmósfera reductora seguido por realizar un tratamiento de dopaje metálico y/o no metálico; o realizar un tratamiento de dopaje metálico y/o no metálico sobre el electrodo de óxido de titanio que soporta un sustrato conductor o el electrodo de dióxido de titanio independiente seguido por realizar un tratamiento superficial altamente reductor utilizando un metal altamente activo o en una atmósfera reductora.

5

21. Procedimiento, según la reivindicación 19 ó 20, caracterizado por que el procedimiento para aplicación es uno o más procedimientos seleccionados del grupo que comprende revestimiento por inmersión, revestimiento con cuchilla, revestimiento por rotación, revestimiento por pulverización, procedimiento de serigrafía, revestimiento por inmersión en partículas suspendidas, electrodeposición anódica, electrodeposición catódica, electroforesis, pirólisis por pulverización, deposición química en fase de vapor y deposición física en fase de vapor.

10

22. Procedimiento, según la reivindicación 20, caracterizado por que el tratamiento superficial altamente reductor y/o el tratamiento de dopaje se realizan a 200 ~ 1.000 °C durante 2 ~ 12 horas.

15

23. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 11-22, caracterizado por que el dióxido de titanio tiene una o más fases seleccionadas del grupo que comprende fase amorfa, fase anatasa, fase rutilo y fase brookita; y el dióxido de titanio tiene una o más morfologías seleccionadas del grupo que comprende bola, barra, banda, tubo y polígonos irregulares.

20

24. Utilización del material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio, según la reivindicación 1, en la que el material de electrodo de supercondensador a base de óxido de titanio, que sirve como un material sinérgico, se utiliza junto con otras sustancias activas para supercondensadores para mejorar de forma sinérgica la capacitancia y la estabilidad cíclica del supercondensador.

25

Fig. 1

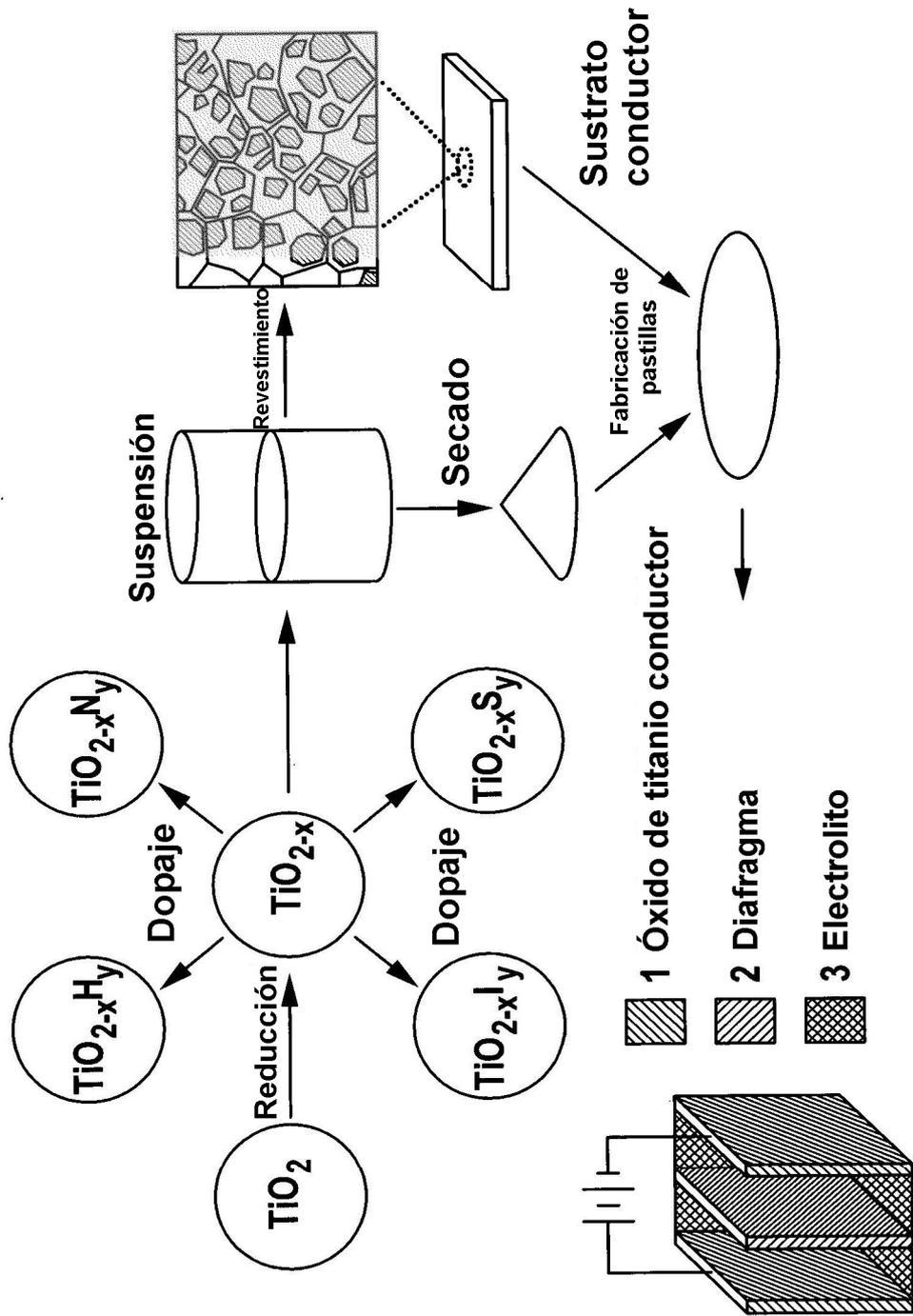


Fig. 2

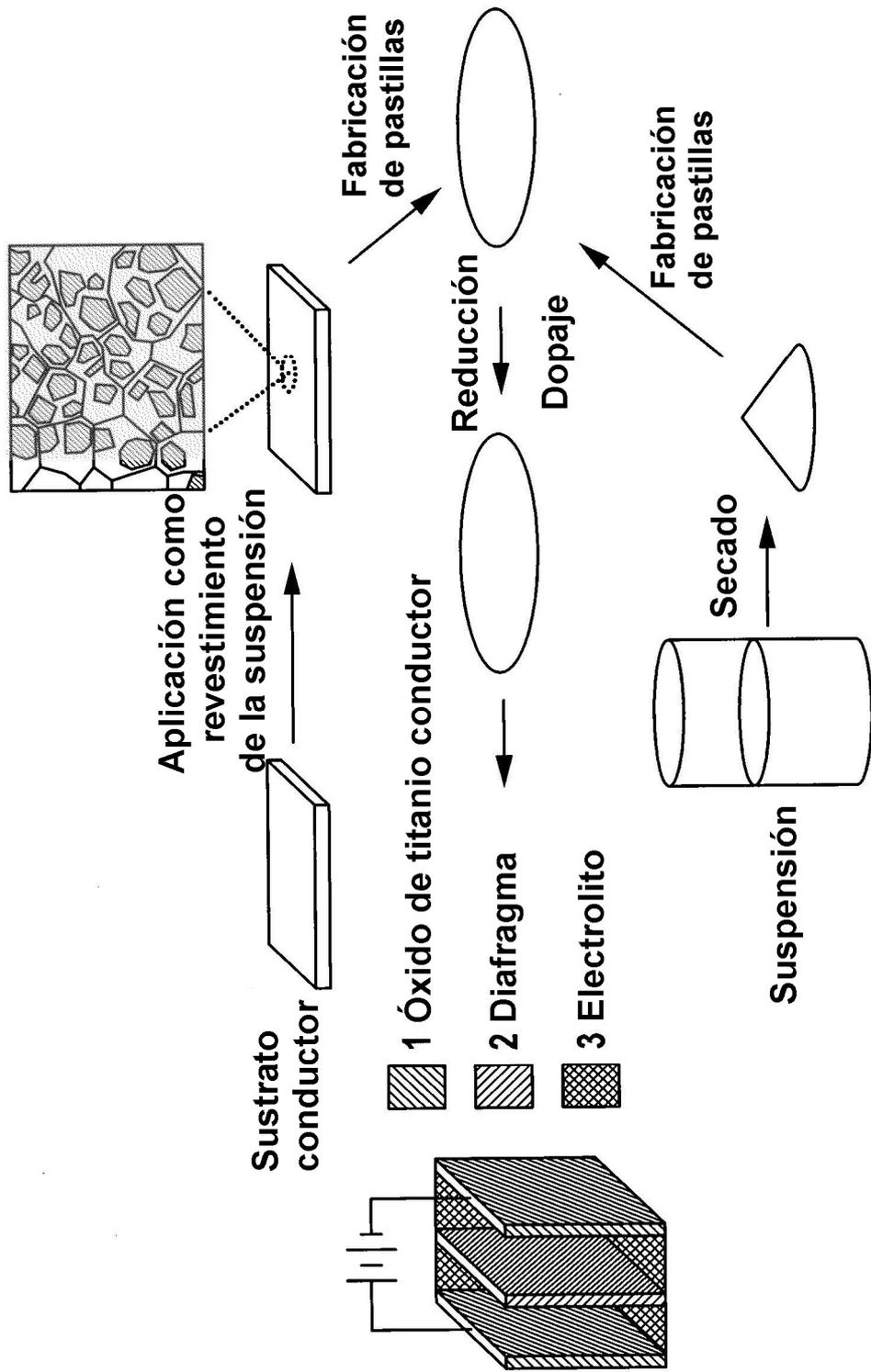


Fig. 3

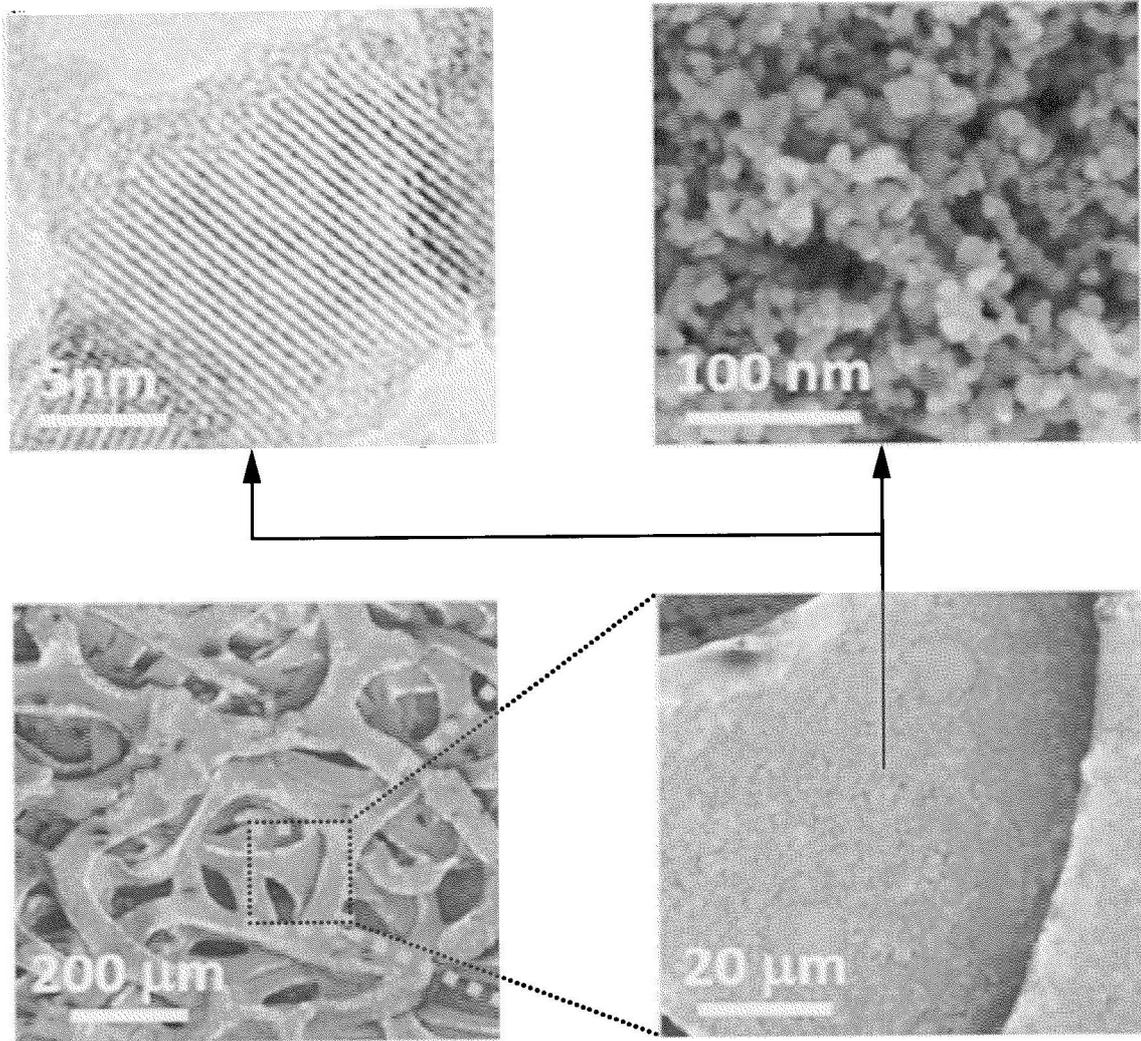


Fig. 4

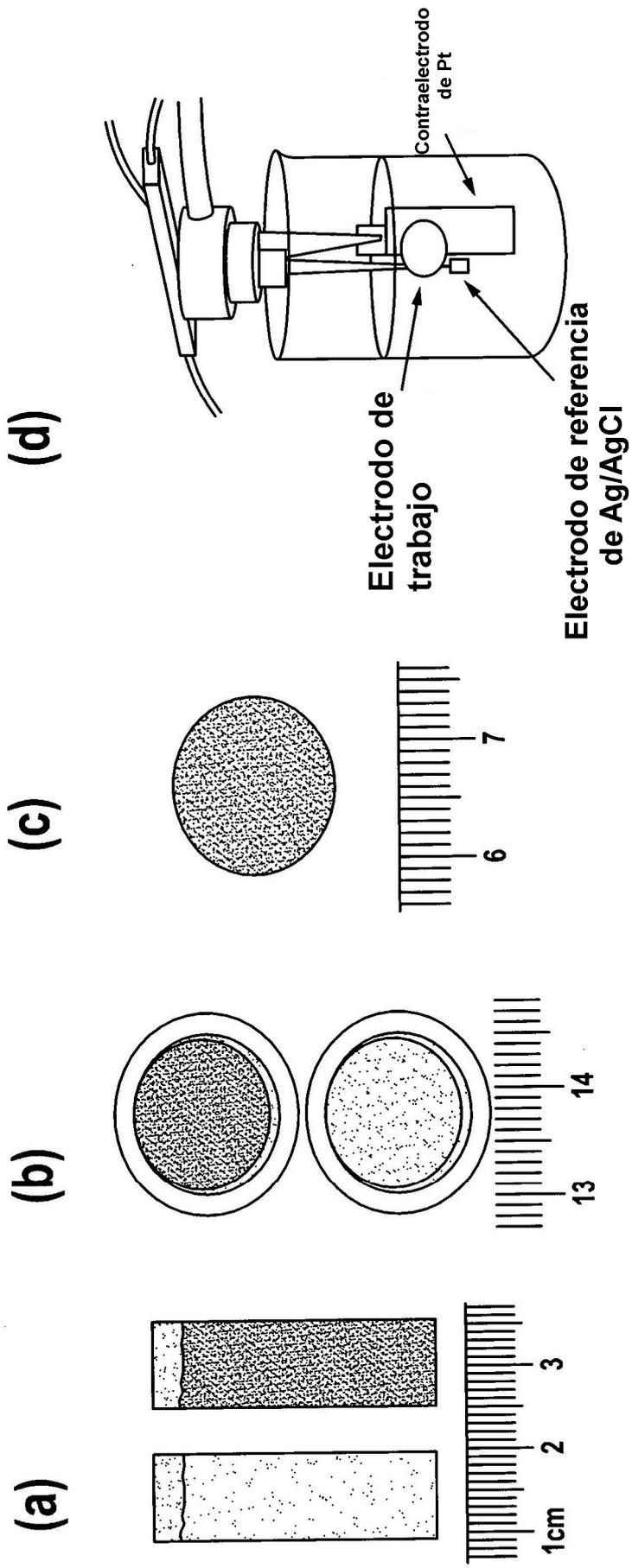
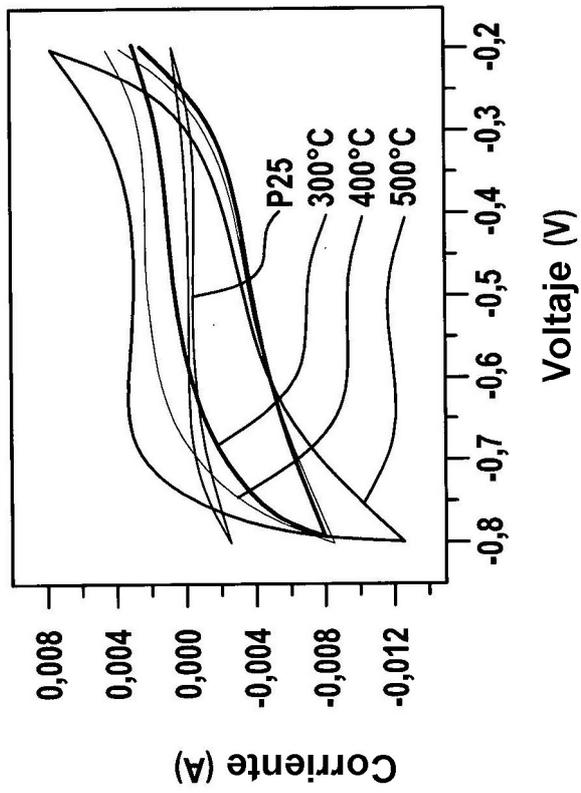


Fig. 5

(a)



(b)

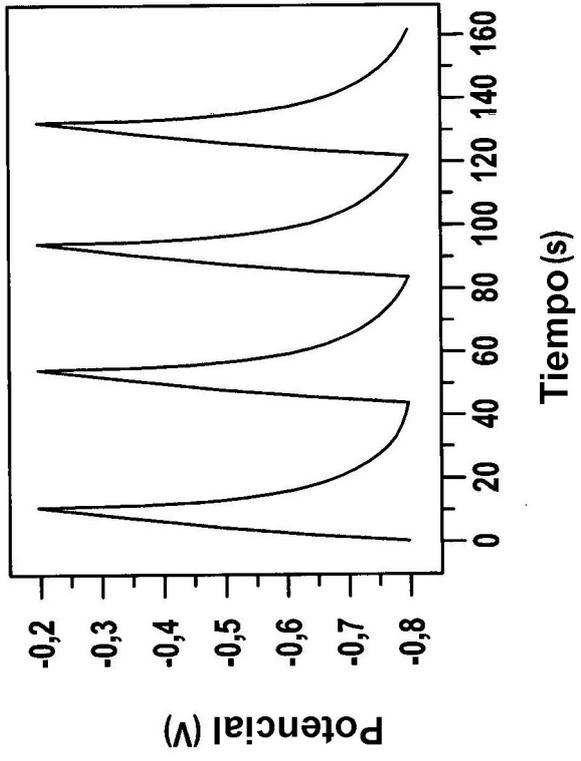


Fig. 6

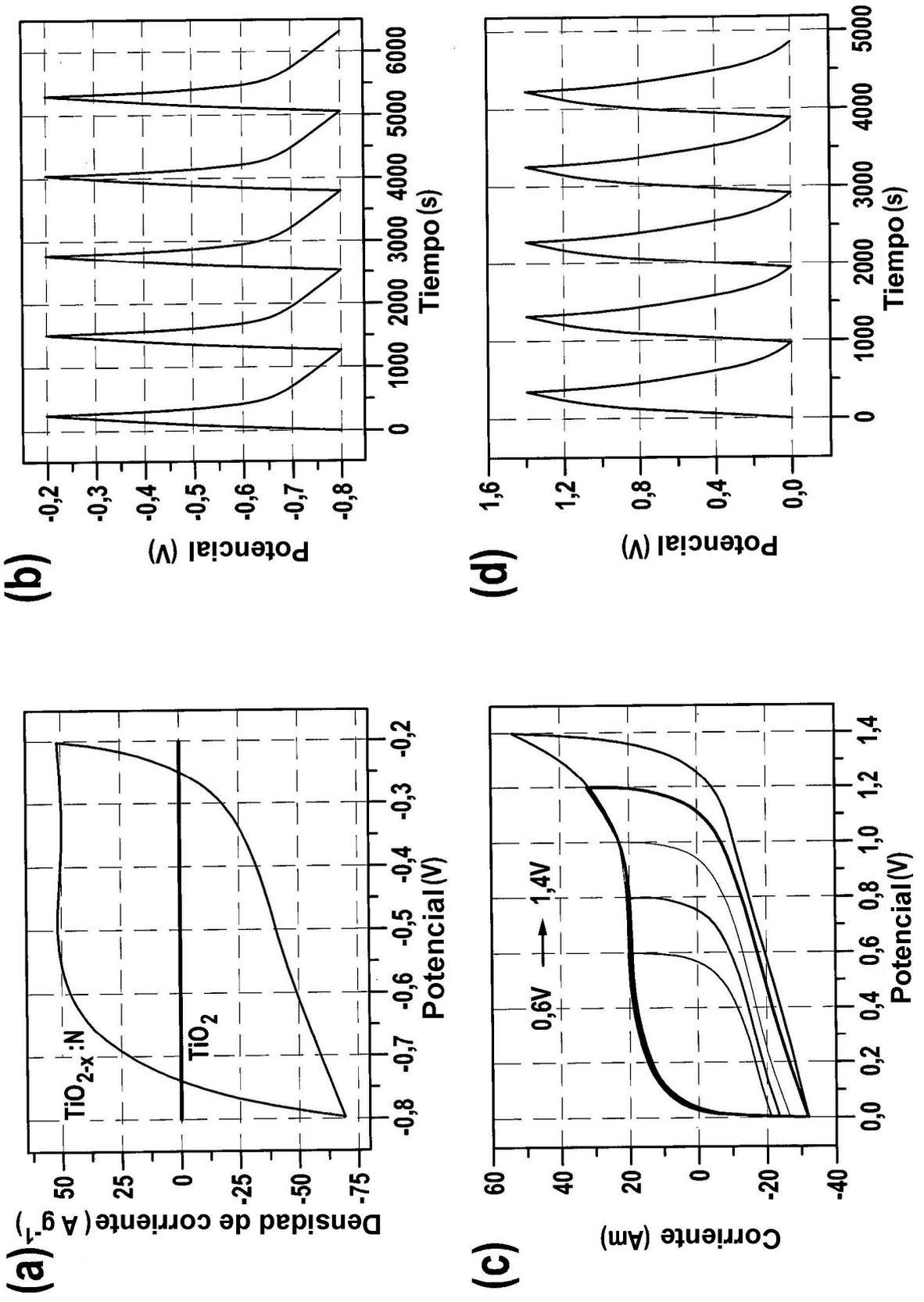


Fig. 7

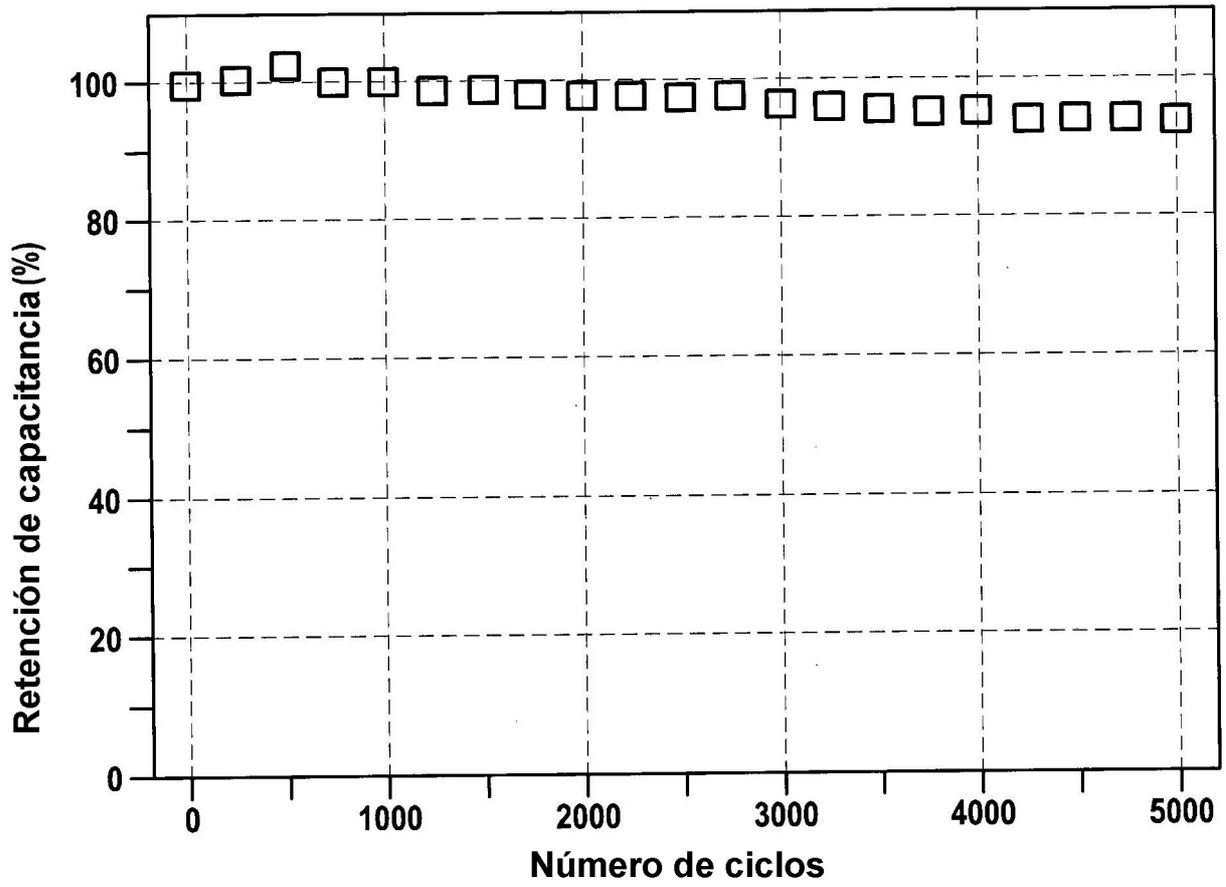


Fig. 8

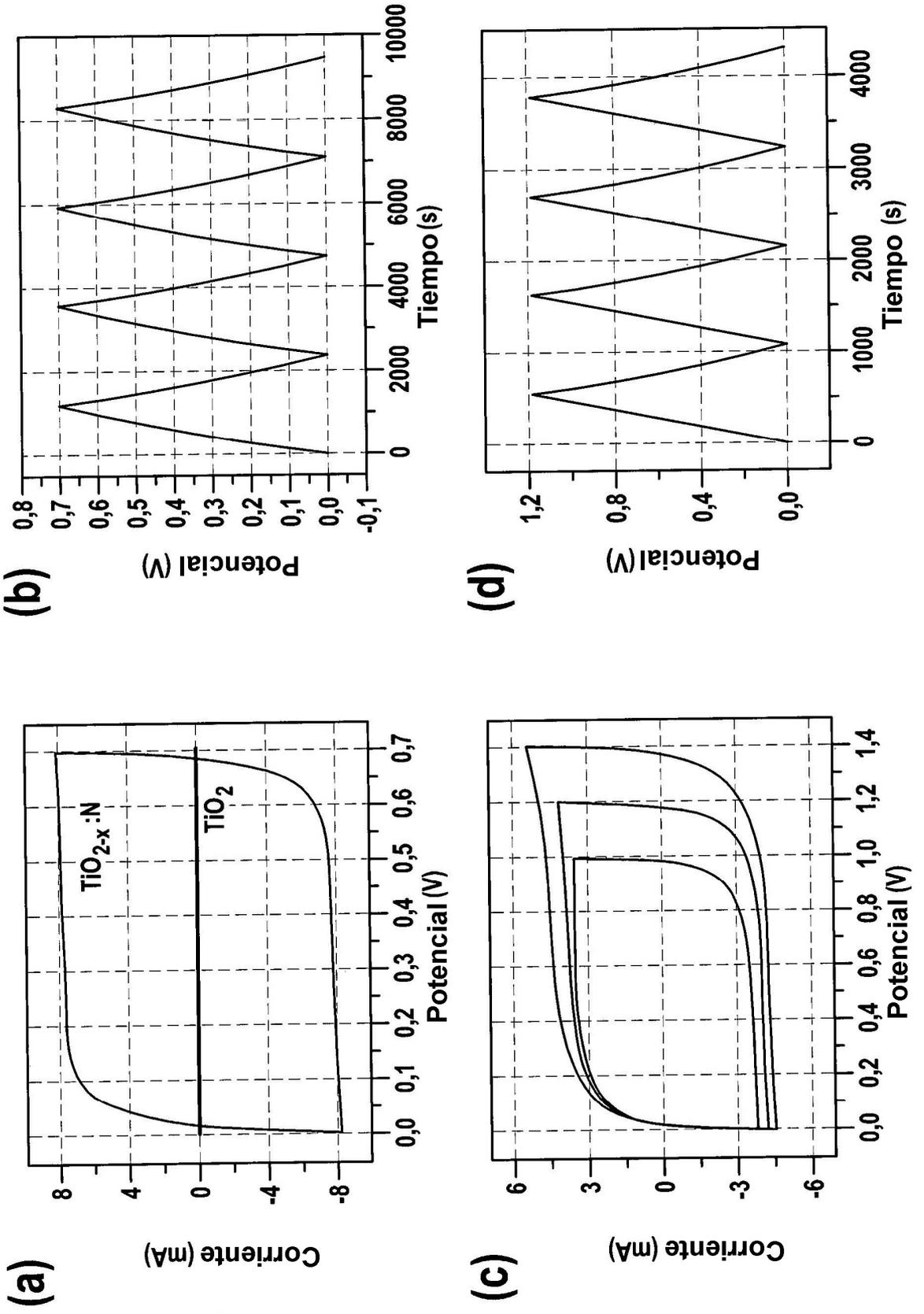


Fig. 9

