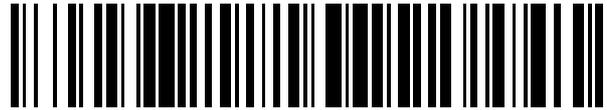


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 414 930**

51 Int. Cl.:

**H01G 11/30** (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2005 E 05802796 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013 EP 1894216**

54 Título: **Electrodo y colector de corriente para condensador electroquímico que tiene doble capa eléctrica y condensador electroquímico de doble capa eléctrica formado con los mismos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.07.2013**

73 Titular/es:

**UNIVERSAL SUPERCAPACITORS LLC. (100.0%)  
1 RIVERSIDE PLAZA  
COLUMBUS, OH 43215-2373, US**

72 Inventor/es:

**NEDOSHIVIN, VALERY PAVLOVICH;  
STEPANOV, ALEXEY BORISOVICH;  
TARASOV, SERGEY VLADIMIROVICH;  
VARAKIN, IGOR NIKOLAEVICH y  
RAZUMOV, SERGEY NIKOLAEVICH**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 414 930 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

Electrodo y colector de corriente para condensador electroquímico que tiene doble capa eléctrica y condensador electroquímico de doble capa eléctrica formado con los mismos

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un electrodo para su uso en un condensador electroquímico. Más en particular, el electrodo de la presente invención es ideal para su uso en un condensador electroquímico de una elevada capacidad de almacenamiento de energía, en el que el condensador tiene una doble capa eléctrica. A menudo, se hace referencia a tales condensadores como "ultracondensadores" o "supercondensadores", no obstante, en el presente documento se hará referencia a los mismos simplemente como "condensadores".

**Técnica anterior**

10 Existe un creciente interés enfocado en el uso de condensadores como medio para almacenar energía eléctrica. Estos condensadores pueden almacenar y redistribuir con eficiencia una gran cantidad de energía eléctrica. Con fines de ilustración y no de limitación, tales condensadores pueden usarse: como una fuente de alimentación principal en una ubicación particular; como una fuente de alimentación de respaldo en una ubicación particular; para  
15 garantizar la calidad de la alimentación (es decir, para compensar las "sobrecargas", "puntas de descarga" y "saltos" de potencia a corto plazo comunes a una fuente alimentada por la red de suministro público de potencia eléctrica); para proporcionar nivelación de carga mediante el almacenamiento de una cantidad de energía eléctrica que se proporciona durante las horas de consumo normal y, a continuación de lo anterior, la redistribución de dicha energía eléctrica durante los periodos de demanda pico; y como una fuente de potencia primaria o secundaria para una  
20 variedad de vehículos.

Un condensador de doble capa eléctrica (DEL, *double electric layer*) comprende, habitualmente, un par de electrodos que se encuentran en una relación separada, entre los cuales se encuentra un electrolito. El electrolito puede ser de naturaleza o bien acuosa o bien no acuosa, dependiendo de la composición de los electrodos. Habitualmente, un separador también se encuentra en el espacio entre los electrodos. Uno o ambos de los  
25 electrodos pueden almacenar energía eléctrica a través de un mecanismo electroquímico de doble capa. En un procedimiento de almacenamiento de doble capa eléctrica, se forma una capa de electrones en el lado de electrodo de la superficie de contacto de electrodo / electrolito. También se forma una capa de iones positivos sobre el lado de electrolito de la superficie de contacto de electrodo / electrolito. La tensión a través de la superficie de contacto de electrodo / electrolito aumenta con la acumulación de carga, y se libera finalmente durante la descarga del  
30 condensador.

Uno o ambos de los electrodos de un condensador de DEL pueden ser, en general, electrodos polarizables. El electrodo polarizable puede comprender, por ejemplo, un material activo y un colector de corriente al cual se une el material activo. El material activo que se emplea más comúnmente es, probablemente, uno de una pluralidad de  
35 materiales de carbón activado. Los materiales de carbón activado son económicos y tienen una elevada área superficial específica por unidad de masa. Los electrodos se forman habitualmente a partir de materiales de carbón activado en forma de polvo de carbón activado y un aglutinante, o a partir de materiales de fibra de carbón activado tejidas o no tejidas. No obstante, a menudo se prefiere la preparación de los electrodos de DEL a partir de un polvo de carbón activado debido a su menor coste.

El documento EP-A-0680061 da a conocer un condensador de doble capa eléctrica que incluye un electrodo polarizable que tiene carbón activado y un colector de corriente. El carbón activado se obtiene mediante un  
40 procedimiento de carbonización y activación de resina de furano. Además, el electrolito usado es a base de ácido sulfúrico acuoso.

Tal como se indica anteriormente, en un condensador típico, uno o ambos de los electrodos pueden ser polarizables. No obstante, se ha encontrado que la construcción de un condensador de DEL con un electrodo polarizable y un  
45 electrodo no polarizable dota al condensador de DEL de una capacidad de energía específica aumentada que es mayor que la de un condensador con dos electrodos polarizables. En un condensador de DEL de este tipo, el almacenamiento de carga en el electrodo no polarizable tiene lugar como resultado de unas reacciones de oxidación y de reducción en la superficie de contacto del electrodo no polarizable y el electrolito. Comúnmente, se dice que un electrodo de este tipo muestra un comportamiento pseudocapacitivo farádico.

50 Cada uno de los electrodos de un condensador de DEL de este tipo se une, habitualmente, mediante unos ciertos medios a un colector de corriente. Los colectores de corriente se construyen comúnmente de un material que muestra conductividad eléctrica – habitualmente un metal. Debido a que por lo menos una porción del colector de corriente, junto con el material de electrodo, ha de encontrarse en el electrolito, ha de ser garantizarse que el material de colector de corriente no reaccionará de forma adversa con el mismo. Por ejemplo, el electrolito de un  
55 condensador de DEL puede consistir en un ácido sulfúrico acuoso. En un caso de este tipo han de ser adoptarse, en general, determinadas precauciones tales como, por ejemplo, revestir o proteger de otro modo la porción del colector de corriente expuesta al electrolito, debido a que el electrolito de ácido sulfúrico puede corroer o desgastar el material de colector de corriente.

A pesar de que, en la actualidad, se conocen varias realizaciones de condensadores de DEL, cada una tiene una o más desventajas inherentes. Por ejemplo, los polvos de carbón activado que se usan para formar los electrodos de los condensadores de DEL comunes a menudo se obtienen del procesamiento de material en bruto de carbón. Un polvo de carbón activado de este tipo mostrará, en general, un alto porcentaje de ceniza (por ejemplo, un 15 por ciento en peso o más). Adicionalmente, estos polvos de carbón activado también contienen, habitualmente, una cantidad inaceptablemente elevada de mezclas de metales de transición. Por supuesto, este alto porcentaje de ceniza y gran cantidad de mezclas de metales de transición presentes en el polvo de carbón activado pasará a ser, finalmente, parte de cualquier electrodo formado a partir del mismo. La presencia de estas impurezas en un electrodo limita la tensión a la que puede cargarse un condensador de DEL que emplea el electrodo. Por ejemplo, la presencia de mezclas de metales de transición puede reducir la tensión de descomposición de un electrolito de ácido y, de ese modo, disminuir la tensión de funcionamiento de un condensador.

También existen otras desventajas para los diseños de condensador de DEL comunes. Por ejemplo, muchos de los materiales de carbón activado que se emplean para formar los electrodos de tales condensadores requieren la adición de una gran cantidad de material aglutinante. El uso de más material aglutinante da como resultado una reducción correspondiente en la cantidad de material de carbón activado presente en el electrodo resultante. Una reducción en la cantidad de carbón activado presente en el electrodo, disminuye subsiguientemente la capacidad y las capacidades de almacenamiento de energía eléctrica de un condensador en el cual se instala el electrodo. Adicionalmente, a menudo se usan el acero y metales similares para formar los colectores de corriente de un condensador de DEL. Desafortunadamente, el acero y muchos otros metales no son resistentes a un electrolito de ácido. Por ejemplo, en presencia de un electrolito de ácido sulfúrico, un colector de corriente de acero se degradará, tal como por corrosión. La corrosión de los colectores de corriente puede tener un efecto negativo sobre la capacidad de funcionamiento cíclico y la duración de servicio de un condensador. Por consiguiente, para reducir o evitar la degradación de tales colectores de corriente, los diseños de condensador de DEL comunes han empleado un revestimiento de protección que es resistente al electrolito usado en el condensador. El revestimiento de protección, dependiendo de su composición, puede aplicarse al colector de corriente mediante una variedad de procedimientos. A modo de ejemplo, un colector de corriente de acero puede utilizar una capa de protección de película de grafito. A pesar de que algunos de estos materiales de revestimiento pueden ofrecer una resistencia aceptable al electrolito en el que estos se encuentran, ha existido una gran cantidad de dificultades en la obtención de una adhesión adecuada entre los revestimientos de protección y los materiales de electrodo subyacentes. Como resultado, a menudo el electrolito se introducirá finalmente entre el revestimiento de protección y el colector de corriente. Debería observarse que cualquier degradación o erosión de un colector de corriente de metal de este tipo puede afectar de forma adversa al rendimiento de un condensador de DEL. Por ejemplo, cuando se usa un electrolito de ácido sulfúrico, incluso unas cantidades sustancialmente insignificantes de hierro presentes en el mismo pueden disminuir con severidad la tensión de descomposición del electrolito y dar como resultado una reducción significativa en la tensión de funcionamiento del condensador. Por lo tanto, debería la degradación del colector de corriente evitarse.

Como puede entenderse a partir del análisis anterior, existen diversas desventajas asociadas con los diseños de condensador de DEL comunes. El electrodo de la presente invención utiliza un diseño mejorado que elimina o reduce sustancialmente muchos de los problemas asociados con los condensadores de DEL conocidos. El diseño del electrodo de la presente invención puede usarse para producir un condensador de DEL que tiene una energía específica aumentada, una mejor fiabilidad; una mayor capacidad de funcionamiento cíclico, y una duración de servicio aumentada.

### **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a un electrodo novedoso y a un condensador de DEL formado con el mismo. Se contempla que el electrodo de la presente invención sea un electrodo polarizable. Preferentemente, la composición del electrodo es a base de un material de carbón activado que tiene un porcentaje de ceniza de sustancialmente cero, y que también se encuentra sustancialmente libre de mezclas de metales de transición. Los materiales de carbón activado de este tipo se obtienen, habitualmente, a partir de un material de base sintético, tal como, por ejemplo, mediante la carbonización y la activación posterior de una resina o alquitrán de furano. También pueden usarse de manera aceptable, no obstante, otros materiales de carbón activado, tal como se describirá con más detalle en lo sucesivo. Preferentemente, un aglutinante que contiene flúor tal como politetrafluoroetileno (PTFE), o una sustancia de polímero similar, se añade al material de carbón activado durante la producción del material de electrodo. Al construir un condensador de DEL que emplea el electrodo de la presente invención, también se utiliza, preferentemente, un electrodo no polarizable. En una realización de un condensador de DEL de este tipo, preferentemente se emplea un electrodo no polarizable compuesto por un compuesto de dióxido de plomo/sulfato de plomo.

La presente invención contempla además un condensador de DEL que emplea un electrodo de la presente invención. Se espera que un condensador de DEL de este tipo pueda utilizar un electrolito a base de ácido, tal como un electrolito de ácido sulfúrico acuoso. Por consiguiente, la presente invención también incluye un colector de corriente para su uso con el electrodo que se describe anteriormente. Preferentemente, el colector de corriente de la presente invención consiste esencialmente en un material de base que proporcionará el intervalo de tensiones de funcionamiento deseado.

Puede emplearse con éxito un número de materiales metálicos y no metálicos para el presente fin. No obstante, en base a su capacidad para cumplir varios requisitos físicos a la vez que es, de forma simultánea, de un coste bajo, el plomo o un compuesto de plomo es especialmente atractivo como un material de base de colector de corriente. Preferentemente, el material de base se reviste con un material de protección que es resistente a un electrolito a base de ácido. Preferentemente, el material de revestimiento de protección se forma a partir de una base de polímero y un barniz eléctricamente conductor que puede aplicarse a continuación de lo anterior al material de base de colector de corriente mediante una variedad de procedimientos. Cuando se fabrica un colector de corriente de este tipo usando plomo o un compuesto de plomo como un material de base, el colector de corriente es menos caro y más estable en un electrolito a base de ácido que el un colector de corriente de acero. Además, el revestimiento de protección contemplado por la presente invención es más fiable que los revestimientos de protección conocidos, tal como los revestimientos de película que se fijan comúnmente al material de base de colector de corriente por medio de un adhesivo.

Por lo tanto, el electrodo de la presente invención permite que un condensador de DEL formado con el mismo supere muchas de las desventajas de los condensadores de DEL conocidos. Tras una lectura de la siguiente descripción y con referencia a los dibujos adjuntos, serán evidentes detalles adicionales del electrodo y el condensador de DEL de la presente invención.

### **Breve descripción de los dibujos**

Además de las características que se mencionan anteriormente, otros aspectos de la presente invención serán inmediatamente evidentes a partir de las siguientes descripciones de los dibujos y las realizaciones ejemplares, en las que números de referencia semejantes a través de las diversas vistas hacen referencia a unas características idénticas o equivalentes, y en las que:

la figura 1a ilustra una vista de alzado frontal de una realización de un conjunto de electrodo polarizable de la presente invención;  
 la figura 1b es una vista en sección transversal derecha del conjunto de electrodo no polarizable de la figura 1a;  
 la figura 2a es una vista de alzado frontal de una porción de electrodo polarizable del conjunto de electrodo no polarizable de las figuras 1a-1b;  
 la figura 2b es una vista derecha del electrodo polarizable de la figura 2a;  
 la figura 3a es una porción de colector de corriente del conjunto de electrodo no polarizable de las figuras 1a-1b;  
 la figura 3b es una vista en sección transversal derecha del colector de corriente de la figura 3 a;  
 la figura 4 representa una realización de un condensador de DEL de la presente invención; y  
 la figura 5 muestra una realización alternativa de un condensador de DEL de la presente invención, en la que se emplea una pluralidad de los conjuntos de electrodo polarizable de las figuras 1a-1b.

### **Descripción detallada de la invención**

Una vista detallada de una realización de un conjunto **10** de electrodo polarizable tal como se define en la reivindicación 4 de la presente invención puede observarse por referencia a la figura 1. El conjunto **10** de electrodo no polarizable se forma intercalando un colector **20** de corriente que tiene un revestimiento **30** de protección entre dos electrodos **15** polarizables. Los electrodos **15** polarizables y el colector **20** de corriente pueden observarse de forma individual en las figuras 2-3, respectivamente. Debería observarse que determinadas dimensiones, en particular el espesor de los varios componentes del conjunto **10** de electrodo, se han exagerado en las figuras 1-5 con fines de claridad. A pesar de que puede ser posible que un conjunto **10** de electrodo de la presente invención muestre una relación dimensional de este tipo, no se pretende que un conjunto de electrodo de la presente invención se limite a lo que se muestra en la figura 1-5.

El material usado para formar los electrodos **15** polarizables tal como se define en la reivindicación 1 que se muestra en las figuras 1-2 y 4-5 es un material de carbón activado que tiene un porcentaje de ceniza muy bajo, o de sustancialmente cero. Preferentemente, el material de carbón activado también se encuentra sustancialmente libre de mezclas de metales de transición. Más específicamente, se prefiere que la concentración de metales de transición en el material de carbón activado sea de menos de 500 ppm. Pueden usarse con éxito carbones activados producidos a partir de varios materiales sintéticos, a partir de negro de carbono y a partir de materiales vegetales y minerales. Tales materiales pueden someterse a una purificación especial con el fin de reducir la concentración de metales de transición a un nivel aceptable. Se ha determinado que un material de carbón activado obtenido mediante la carbonización apropiada y la activación posterior de una resina o alquitrán de furano es muy adecuado, en particular, para su uso en la formación de un electrodo polarizable de la presente invención. Una forma aceptable de un material de carbón activado de este tipo se encuentra disponible en Rusia bajo el nombre comercial "FAS". Un material de carbón activado de este tipo puede encontrarse en láminas, discos, gránulos, polvos o en otra forma. Preferentemente, no obstante, los electrodos **15** polarizables se fabrican usando una forma en polvo de este tipo de material de carbón activado. Más preferentemente, el diámetro de las partículas de carbón activado no es mayor que 100  $\mu\text{m}$ , y puede ser tan pequeño como aproximadamente 100  $\text{\AA}$  (10 nm).

Se añade un aglutinante al material de polvo de carbón activado. A pesar de que puede usarse con unos resultados aceptables un número de diferentes materiales aglutinantes, en una realización ejemplar de un electrodo polarizable de la presente invención, el aglutinante incluye un compuesto que contiene flúor, más específicamente, una poliolefina fluorada. Se ha encontrado que un material aglutinante particular que produce buenos resultados es el politetrafluoroetileno (PTFE). En la realización particular del electrodo **15** polarizable, un aglutinante que comprende una emulsión fluoroplástica se mezcló con el polvo de carbón activado. Una versión aceptable de una emulsión fluoroelástica de este tipo se encuentra disponible bajo el nombre comercial de "F-4D" en Rusia. La emulsión fluoroplástica F-4D es una suspensión acuosa de polvo fluoroplástico (teflón). La cantidad de aglutinante que se añade al material de carbón activado puede variar dependiendo del material de carbón activado exacto que se emplee. Preferentemente, no obstante, se usa aproximadamente un 0,5-5,0 por ciento en peso de material aglutinante. Por ejemplo, en la formación del electrodo **15** polarizable particular que se muestra en las figuras 1-2 y 4-5, aproximadamente un 1,0 por ciento en peso de la emulsión fluoroplástica se mezcló en el polvo de carbón activado.

Un electrodo **15** polarizable de la presente invención puede formarse mediante una variedad de técnicas conocidas, dependiendo de la forma y el tamaño deseados del mismo. Con fines de ilustración, los electrodos polarizables de la presente invención pueden moldearse, extruirse, prensarse o laminarse hasta dar la forma y/o el tamaño deseados. A modo de ejemplo específico, los electrodos **15** polarizables que se emplean en el conjunto **10** de electrodo polarizable ejemplar de las figuras 1 y 4 se formaron mezclando en primer lugar el polvo de carbón activado con el material aglutinante que contiene flúor, y secando posteriormente el compuesto resultante para formar ladrillos. Los ladrillos se humedecieron posteriormente con alcohol etílico y se laminaron hasta dar unas tiras del espesor deseado. Unas placas, o tarjetas, de electrodo de longitud y anchura predeterminadas se cortaron entonces de la tira del compuesto de aglutinante / carbón activado después de que esta se hubiera secado. No obstante, tal como se indica anteriormente, un electrodo polarizable de la presente invención puede ser de varias formas y tamaños. Por ejemplo, el electrodo **15** polarizable particular que se muestra en las figuras 1-2 y 4-5 tiene una longitud (altura) de aproximadamente 135 mm, una anchura de aproximadamente 70 mm y un espesor de aproximadamente 1,4 mm.

El conjunto **10** de electrodo no polarizable de la presente invención también emplea un colector **20** de corriente. En la realización ejemplar del conjunto **10** de electrodo no polarizable que se muestra en las figuras 1 y 4-5, puede observarse que el colector de corriente incluye un sustrato conductor en forma de placa **25** colectora, sobre la que se aplica un revestimiento **30** de protección. Debería entenderse, no obstante, que la forma y/o el tamaño del colector **20** de corriente no se limita a lo que se muestra, sino que puede variar según sea necesario para adaptarse al diseño del condensador en el cual se instalará el mismo. Por ejemplo, el sustrato conductor puede ser de otras formas, tal como un cilindro. También debería entenderse que, con fines de claridad, el espesor de los componentes de colector de corriente puede estar exagerados en las figuras de dibujo. Por ejemplo, en la realización particular del colector **20** de corriente que se muestra en las figuras 1 y 3-5, en realidad el espesor de la placa **25** colectora es de solo aproximadamente 0,2 mm y, en realidad, el espesor del revestimiento de protección es de solo aproximadamente 7 µm.

En el conjunto **10** de electrodo no polarizable de la presente invención, la placa **25** colectora se encuentra entre un par de los electrodos **15** polarizables. La placa **25** colectora puede estar compuesta de un número de materiales metálicos o no metálicos conductores. Por ejemplo, se contempla que la placa **25** colectora puede fabricarse a partir de materiales conductores tales como plomo, tantalio, niobio, plata, cobre, bismuto, rutenio, grafitos densamente empaquetados o nitruros y carburos de varios metales de transición. No obstante, debido a su capacidad para cumplir varios requisitos de propiedades físicas y a su bajo coste, se prefiere que la placa **25** colectora de la presente invención esté compuesta de plomo o de un compuesto de plomo. Por ejemplo, en la realización particular del colector **20** de corriente que se muestra en las figuras 1 y 3-5, la placa **25** colectora se forma a partir de un compuesto que consiste esencialmente en plomo y, aproximadamente, un 3 por ciento en peso de estaño. El plomo se prefiere frente al acero debido a que este es más estable en un electrolito ácido.

A pesar de que una placa **25** colectora a base de plomo es más estable que el acero en un electrolito ácido, esta no es completamente resistente al mismo. De hecho, con el tiempo un electrolito ácido puede corroer o degradar de otro modo una placa colectora de corriente a base de plomo, dando como resultado de ese modo un rendimiento de condensador reducido. Por consiguiente, la placa **25** colectora a base de plomo de la presente invención se dota, preferentemente, de un revestimiento **30** de protección. Preferentemente, el revestimiento **30** de protección encierra por lo menos esa porción de la placa **25** colectora que estará expuesta al electrolito del condensador en el cual se instala el mismo. Por ejemplo, en la realización ejemplar del conjunto **10** de electrodo de la presente invención, el revestimiento **30** de protección se aplica a un área que se corresponde sustancialmente con un área de la placa **25** colectora que coincidirá con cada electrodo **15** polarizable. Tal como puede observarse en las figuras 4-5, la misma es esta área del conjunto **10** de electrodo no polarizable que se encuentra en contacto sustancial con el electrolito del condensador de DEL ejemplar que se ilustra en las mismas.

El revestimiento **30** de protección que se aplica a la placa **25** colectora puede tener varias composiciones. Preferentemente, el revestimiento **30** de protección consiste en un material compuesto conductor que es estable en un electrolito ácido, tal como un electrolito de ácido sulfúrico. El material compuesto conductor puede formarse a partir de un material de base de polímero y un barniz conductor. Ejemplos no limitantes de materiales de base de

polímero aceptables incluyen: betún; alquitrán; pez de alquitrán de hulla; polímeros halogenados; polímeros a base de poliuretano; y compuestos de silicio orgánico. Ejemplos no limitantes de barnices conductores aceptables incluyen: negro de carbono; grafito; y fibra de carbono. Preferentemente, el barniz conductor comprende aproximadamente un 30–90 por ciento en peso del revestimiento **30** de protección. El barniz conductor puede comprender más o menos de un 30–90 por ciento en peso del revestimiento **30** de protección, pero habitualmente con unas consecuencias poco deseables. Por ejemplo, se ha encontrado que, con menos de un 30 por ciento en peso de barniz conductor, la conductividad del revestimiento **30** de protección puede hacerse poco satisfactoria. De forma similar, se ha encontrado que, con más de un 90 por ciento en peso de barniz conductor, el nivel de protección que se proporciona mediante el revestimiento **30** de protección puede degradarse. En una realización alternativa de un colector de corriente de la presente invención, puede prepararse un revestimiento de protección mezclando un monómero y un oligómero (que contiene plastificantes y endurecedores) con un barniz conductor. En la presente realización, la base de polímero puede generarse entonces directamente sobre la superficie de la placa colectoras mediante la polimerización del monómero y el oligómero.

El revestimiento **30** de protección puede prepararse y aplicarse mediante un número de procedimientos conocidos. Por ejemplo, la preparación inicial puede incluir mezclar el material de base de polímero con el barniz conductor, y la creación posterior de una solución mediante la introducción de la mezcla en un disolvente. La aplicación del revestimiento **30** de protección a la placa **25** colectoras puede lograrse por medios tradicionales. Por ejemplo, el revestimiento **30** de protección puede aplicarse a la placa **25** colectoras por cepillado, laminado, inmersión, serigrafía, pulverización u otros medios similares de deposición. Si se introdujera un disolvente en el material de revestimiento **30** de protección antes de la aplicación, preferentemente el disolvente se retira del mismo mediante secado después de que se haya aplicado el revestimiento de protección. Además, puede usarse un procedimiento de tratamiento térmico para mejorar la adhesión entre el revestimiento **30** de protección y la placa **25** colectoras, y/o las características de protección del revestimiento de protección. Un colector **20** de corriente producido de este modo es económico y sumamente resistente a la corrosión cuando se expone a un electrolito ácido. Además, el revestimiento **30** de protección de la presente invención es más fiable que los otros procedimientos conocidos de protección de colector de corriente, tales como, por ejemplo, la unión por adhesivo de una película de protección a una placa colectoras. En lo sucesivo, se dan diversos ejemplos no limitantes de composiciones de revestimiento de protección aceptables:

#### **Ejemplo 1**

Se preparó una mezcla de material compuesto que comprendía aproximadamente un 30 por ciento en peso de un polímero de betún y, aproximadamente, un 70 por ciento en peso de un barniz conductor de negro de carbono. El material compuesto se preparó en presencia de un disolvente de heptano para facilitar la aplicación a la placa colectoras. El material compuesto se aplicó a continuación de lo anterior a la placa colectoras y, posteriormente, se secó a aproximadamente 60 °C para retirar el disolvente. A continuación de lo anterior, la placa colectoras recubierta de material compuesto se trató térmicamente a una temperatura de entre aproximadamente 120–140 °C.

#### **Ejemplo 2**

Se preparó una mezcla de material compuesto que comprendía aproximadamente un 30 por ciento en peso de un polímero de alquitrán y, aproximadamente, un 70 por ciento en peso de un barniz conductor de negro de carbono. El material compuesto se preparó en presencia de un disolvente de heptano para facilitar la aplicación a la placa colectoras. El material compuesto se aplicó a continuación de lo anterior a la placa colectoras y, posteriormente, se secó a aproximadamente 60 °C para retirar el disolvente. A continuación de lo anterior, la placa colectoras recubierta de material compuesto se trató térmicamente a una temperatura de entre aproximadamente 120–140 °C.

#### **Ejemplo 3**

Se preparó una mezcla de material compuesto que comprendía aproximadamente un 25 por ciento en peso de un polímero clorado de endurecimiento en frío y, aproximadamente, un 75 por ciento en peso de un barniz conductor de grafito finamente dispersado. Un polímero clorado de endurecimiento en frío adecuado se encuentra disponible bajo el nombre comercial de Remochlor. El material compuesto se aplicó a la placa colectoras y, posteriormente, la placa colectoras recubierta de material compuesto se trató térmicamente a una temperatura de aproximadamente 60 °C.

#### **Ejemplo 4**

Se preparó una mezcla de material compuesto que comprendía aproximadamente un 25 por ciento en peso de un polímero de organo–silicio y, aproximadamente, un 75 por ciento en peso de un barniz conductor de material de fibra finamente dispersado. Un polímero de organo–silicio adecuado se encuentra disponible bajo el nombre comercial de KP–303B de la compañía BASF®. Un material de fibra aceptable puede obtenerse mediante la grafitación de carbón fósil. El material compuesto se aplicó a la placa colectoras y, posteriormente, la placa colectoras recubierta de material compuesto se trató térmicamente a una temperatura de aproximadamente 120 °C–130 °C.

**Ejemplo 5**

Se preparó una mezcla de material compuesto que comprendía aproximadamente un 25 por ciento en peso de un polímero a base de barniz de poliuretano y, aproximadamente, un 75 por ciento en peso de un barniz conductor de material de fibra finamente dispersado. Un polímero a base de barniz de poliuretano adecuado se encuentra disponible bajo el nombre comercial CRAMOLIN® URETHANEClear, y puede obtenerse a partir de ITW Chemische Produkte GmbH en Alemania. Un material de fibra aceptable puede obtenerse mediante la grafitación de carbón fósil. El material compuesto se aplicó a la placa colectora y, posteriormente, la placa colectora recubierta de material compuesto se trató térmicamente a una temperatura de aproximadamente 90 °C.

Una vez que se ha producido el colector **20** de corriente mediante la aplicación suficiente del revestimiento **30** de protección a la placa **25** colectora, los electrodos **15** polarizables pueden unirse al mismo. Los electrodos **15** polarizables de la presente invención pueden unirse a la placa **25** colectora cubierta por el revestimiento **30** de protección mediante un número de medios que incluyen, con fines de ilustración y no de limitación, unión por adhesivo y/o presión / moldeo. La combinación del colector **20** de corriente y los electrodos **15** polarizables forma el conjunto **10** de electrodo polarizable ejemplar que se muestra en las figuras 1 y 4–5. A pesar de que se muestra que la realización ejemplar del conjunto **10** de electrodo no polarizable de las figuras 1 y 4–5 tiene un electrodo **15** polarizable en lados opuestos de la placa **25** colectora, también es posible, dependiendo del diseño del condensador en el cual se instalará el conjunto de electrodo no polarizable, ubicar un electrodo polarizable sobre solo un lado de la placa colectora.

El conjunto **10** de electrodo no polarizable está diseñado para su uso en un condensador electroquímico. Como el ejemplo más simple, un condensador electroquímico de este tipo puede tener solo dos electrodos, separados mediante un electrolito y, posiblemente, un separador. A pesar de que es posible construir un condensador de este tipo usando dos conjuntos **10** de electrodo polarizable, se prefiere que un condensador de la presente invención tenga tanto un conjunto de electrodo polarizable como un conjunto de electrodo no polarizable. Una disposición de este tipo puede observarse por referencia específica a la figura 4. La figura 4 ilustra una realización ejemplar, y simplista, de un condensador **50** de DEL de la presente invención. Tal como puede observarse, un conjunto **10b** de electrodo polarizable y un conjunto **55** de electrodo no polarizable se encuentran sobre unos extremos sustancialmente opuestos de una envuelta **65** sellada. El conjunto **10b** de electrodo no polarizable comprende un colector **20** de corriente que se describe anteriormente de la presente invención, al cual se une un único electrodo **15** polarizable. El conjunto **55** de electrodo no polarizable comprende un colector **20** de corriente que se describe anteriormente de la presente invención, al cual se une un único electrodo **60** no polarizable. A pesar de que pueden usarse otros materiales para formar un electrodo no polarizable de la presente invención, el electrodo **60** no polarizable de la realización ejemplar que se muestra en la figura 4 se forma a partir de una mezcla de dióxido de plomo y sulfato de plomo. El electrodo no polarizable puede formarse y unirse a su colector **20** de corriente mediante cualquiera de una multitud de técnicas conocidas. Los electrodos **15**, **60** polarizables y no polarizables pueden ser de un diseño simétrico o asimétrico. Más específicamente, los electrodos **15**, **60** polarizables y no polarizables pueden tener una capacidad absoluta similar o diferente. Cuando un condensador de DEL de la presente invención emplea un diseño asimétrico, la capacidad absoluta del electrodo de mayor capacidad es, preferentemente, por lo menos 3 veces y, más preferentemente, aproximadamente 10 veces la capacidad absoluta del electrodo de menor capacidad.

Como puede observarse en la figura 4, se permite que los colectores **20** de corriente de los conjuntos **10b**, **55** de electrodo polarizable y no polarizable sobresalgan a través de la envuelta **65** para una conexión eléctrica apropiada. La superficie de contacto entre los colectores **20** de corriente y la envuelta **65** puede dotarse de un sello (que no se muestra). Un separador **70** puede encontrarse en el interior de la envuelta **65** para dividir el espacio hueco entre los conjuntos **10b**, **55** de electrodo. El separador **70** puede formarse a partir de varios materiales. Por ejemplo, el separador **70** puede formarse de uno de la variedad de materiales que se utilizan comúnmente en la fabricación de separadores de baterías de plomo-ácido. Cualquiera que sea el material específico que se seleccione para crear el separador **70**, este debería prever un alto nivel de transferencia de oxígeno desde el electrodo positivo hasta el electrodo negativo (es decir, desde el electrodo no polarizable hasta el electrodo polarizable en la realización de la figura 4), y también permitir la realización de un ciclo de oxígeno eficiente durante la carga del condensador. En la realización ejemplar de la figura 4, el separador **70** se construye de un material de vidrio permeable a iones. El espacio hueco restante en el interior de la envuelta **65** está sustancialmente lleno con un electrolito **75**. Dependiendo de la composición de los electrodos **15**, **60**, puede emplearse un número de diferentes electrolitos de forma adecuada en un condensador de este tipo. En la realización ejemplar del condensador **50** de DEL que se muestra en la figura 4, un ácido sulfúrico acuoso se utiliza como el electrolito **75**.

En operación, se aplica una tensión al condensador **50** de DEL. A medida que se aplica la tensión, unas reacciones de oxidación / reducción tendrán lugar en la superficie de contacto del electrodo **60** no polarizable y el electrolito **75**. Estas reacciones de oxidación / reducción son el resultado del comportamiento pseudocapacitivo farádico del electrodo **60** no polarizable y son responsables de la transferencia de carga en el electrodo no polarizable. Durante la aplicación de tensión, el electrodo **15** polarizable almacenará energía eléctrica a través de un mecanismo electroquímico de doble capa (un procedimiento no farádico). En el presente procedimiento, se formará una capa de electrones **80** en el lado de electrodo **15** de la superficie de contacto de electrodo / electrolito, mientras que se formará una capa de iones positivos **85** sobre el lado de electrolito de la superficie de contacto de electrodo /

electrolito. La tensión a través de esta superficie de contacto aumenta con la acumulación de carga, y se libera finalmente durante la descarga del condensador.

5 Un condensador **100** de DEL de múltiples células de la presente invención puede observarse en la figura 5. El condensador **100** de DEL de múltiples células utiliza siete de los conjuntos **10** de electrodo polarizable que se muestran en la figura 1. El condensador **100** de DEL de múltiples células también utiliza siete conjuntos **110** de electrodo no polarizable. Los siete conjuntos **10** de electrodo polarizable y los siete conjuntos **110** de electrodo no polarizable se encuentran en el interior de una envuelta **125** en una relación alterna separada. A diferencia del condensador **50** de DEL de la figura 4, los conjuntos **10**, **110** de electrodo polarizable y no polarizable del condensador **100** de DEL de la figura 5 utilizan un colector **20** de corriente que se intercala entre dos electrodos **15**, **115**. También se muestra que cada uno de los conjuntos **110** de electrodo no polarizable está sustancialmente encerrado en el interior de un separador **120** de vidrio. Un electrolito **130** de ácido sulfúrico acuoso llena sustancialmente el espacio hueco en el interior de la envuelta **125** y entre los conjuntos **10**, **110** de electrodo. El condensador **100** de DEL de la presente invención funciona de una forma similar a la del condensador de DEL de la figura 4. No obstante, debido al número aumentado de conjuntos **10**, **110** de electrodo usados, la capacidad de almacenamiento global del condensador **100** de DEL se aumenta.

10 El diseño del conjunto de electrodo / electrodo polarizable permite la construcción de un condensador de DEL que tiene una capacidad de almacenamiento de energía mejorada. Por ejemplo, unos condensadores de ensayo de DEL ejemplares usando un conjunto de electrodo polarizable y un colector de corriente a base de plomo, tal como se describe anteriormente, han mostrado una tensión de funcionamiento de hasta aproximadamente 2,2 voltios. Además, estos electrodos han mostrado una capacidad específica en el intervalo de aproximadamente 900–1.000 F/g cuando se exponen a un electrolito de ácido sulfúrico. Por lo tanto, los condensadores de DEL contruidos de acuerdo con la presente invención pueden poseer unas energías específicas de aproximadamente 18–20 Wh/kg, o de aproximadamente 60 Wh/l.

20 A pesar de que anteriormente se describen con detalle determinadas realizaciones de la presente invención, el ámbito de la invención no ha de considerarse limitado por tal divulgación, y son posibles modificaciones sin alejarse del alcance de la invención tal como se define mediante las siguientes reivindicaciones:

**REIVINDICACIONES**

1. Un electrodo (15) para su uso en un condensador electroquímico, consistiendo dicho electrodo (15) esencialmente en:
  - 5 una mezcla de un material activo y un aglutinante, comprendiendo dicho material activo un carbón activado obtenido a partir de la carbonización y la activación posterior de un alquitrán de furano y/o una resina de furano, comprendiendo dicho aglutinante de 0,5 a 5,0 por ciento en peso de un polímero que contiene flúor; y
  - un colector (20) de corriente que tiene un sustrato formado a partir de un material eléctricamente conductor, encerrada por lo menos una porción de dicho sustrato en el interior de un revestimiento (30) de protección resistente al ácido, que consiste esencialmente en un material compuesto que tiene un material de base de
    - 10 polímero y un barniz eléctricamente conductor.
2. El electrodo (15) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho aglutinante es añadido a dicho carbón activado como una emulsión fluoroplástica.
3. El electrodo (15) de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la capacidad específica de dicho electrodo (15) es de 900 a 1.000 F/g en un electrolito de ácido sulfúrico.
- 15 4. Un conjunto (10) de electrodo para su uso en un condensador electroquímico, que comprende:
  - por lo menos un electrodo (15), como se define en la reivindicación 1, que consiste esencialmente en una mezcla de material compuesto que tiene un material activo que comprende un carbón activado obtenido a partir de la carbonización y la activación posterior de un alquitrán de furano y/o una resina de furano, y un aglutinante de polímero que contiene flúor; y
    - 20 un colector (20) de corriente, comprendiendo además dicho colector (20) de corriente:
      - un sustrato formado a partir de un material eléctricamente conductor, y un revestimiento (30) de protección que encierra por lo menos una porción de dicho sustrato que estará expuesta a un electrolito, una vez que dicho colector (20) de corriente esté instalado en dicho condensador electroquímico, consistiendo dicho revestimiento (30) de protección esencialmente en un material compuesto que tiene un material de base de polímero y un barniz eléctricamente conductor,
        - 25 en el que dicho por lo menos un electrodo (15) está unido a dicho sustrato después de que dicho sustrato sea cubierto con dicho revestimiento (30) de protección; y
        - en el que dicho revestimiento (30) de protección es resistente a un electrolito a base de ácido.
  5. El electrodo (15) de acuerdo con la reivindicación 1, o el conjunto (10) de electrodo de acuerdo con la
    - 30 reivindicación 4, en el que por lo menos un electrodo (15) es polarizable.
  6. El conjunto (10) de electrodo de acuerdo con la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en el que dicho material de base de polímero de dicho revestimiento (30) de protección está seleccionado del grupo que consiste en betún, alquitrán, pez de alquitrán de hulla, polímeros halogenados, polímeros a base de poliuretano y polímeros de silicio orgánico.
  - 35 7. El conjunto (10) de electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que dicho barniz eléctricamente conductor de dicho revestimiento (30) de protección está seleccionado del grupo que consiste en negro de carbono, grafito y fibra de carbono.
  8. El conjunto (10) de electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, que además comprende la adición de un disolvente orgánico a dicho revestimiento (30) de protección de material compuesto.
  - 40 9. El conjunto (10) de electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el que dicho revestimiento (30) de protección es aplicado a dicho sustrato mediante un procedimiento seleccionado del grupo que consiste en cepillado, laminado, inmersión, serigrafía y pulverización.
  10. El conjunto (10) de electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en el que dicho revestimiento (30) de protección comprende una mezcla de un monómero y un oligómero que contiene plastificantes y endurecedores, mediante lo cual, después de la aplicación de dicho revestimiento (30) de protección, dicha base de polímero es generada directamente sobre la superficie de dicho sustrato mediante la polimerización de dicho monómero y dicho oligómero.
  - 45 11. El conjunto (10) de electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en el que las propiedades adhesivas y de resistencia de dicho revestimiento (30) de protección se potencian mediante la exposición a un intervalo predeterminado de temperaturas elevadas.
  - 50 12. El conjunto (10) de electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en el que dicho por lo menos un electrodo (15) se une a dicho sustrato recubierto por revestimiento (30) de protección por medio de un adhesivo.

13. El conjunto (10) de electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9 y 12, en el que dicho por lo menos un electrodo (15) se une a dicho sustrato recubierto por revestimiento (30) de protección mediante presión.

14. El conjunto (10) de electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, 12 y 13, en el que dicho por lo menos un electrodo (15) se une a dicho sustrato recubierto por revestimiento (30) de protección tanto mediante un adhesivo como mediante medios de presión.

15. El conjunto (10) de electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 14, en el que dicho por lo menos un electrodo (15) es moldeado sobre dicho sustrato recubierto por revestimiento (30) de protección durante la formación de dicho por lo menos un electrodo (15).

16. El conjunto (10) de electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 15, en el que dicho revestimiento (30) de protección es resistente al ácido sulfúrico.

17. Un condensador electroquímico de doble capa, que comprende:

por lo menos un conjunto (10) de electrodo polarizable de acuerdo con la reivindicación 4, comprendiendo además dicho conjunto (10) de electrodo polarizable:

(a) por lo menos un electrodo (15) como se define en la reivindicación 1, que comprende una mezcla de material compuesto que tiene un material activo que consiste esencialmente en un carbón activado obtenido a partir de la carbonización y la activación posterior de un alquitrán de furano y/o una resina de furano, y un aglutinante de polímero que contiene flúor; y

(b) un colector (20) de corriente, comprendiendo además dicho colector (20) de corriente: un sustrato formado a partir de un material eléctricamente conductor, y un revestimiento (30) de protección que encierra por lo menos una porción de dicho sustrato que estará expuesta a un electrolito una vez que dicho colector (20) de corriente esté instalado en dicho condensador electroquímico, consistiendo dicho revestimiento (30) de protección esencialmente en un material compuesto que tiene un material de base de polímero y un barniz eléctricamente conductor que es resistente a un electrolito a base de ácido,

por lo menos un conjunto (10) de electrodo no polarizable, comprendiendo además dicho conjunto de electrodo (15) no polarizable:

(i) por lo menos un electrodo (15) no polarizable que consiste esencialmente en una mezcla de material compuesto de un dióxido de metal y un sulfato de metal; y

(ii) un colector (20) de corriente, comprendiendo además dicho colector (20) de corriente:

un sustrato formado a partir de un material eléctricamente conductor, y un revestimiento (30) de protección que encierra por lo menos una porción de dicho sustrato que estará expuesta a un electrolito una vez que dicho colector (20) de corriente esté instalado en dicho condensador electroquímico, consistiendo dicho revestimiento (30) de protección esencialmente en un material compuesto que tiene un material de base de polímero y un barniz eléctricamente conductor que es resistente a un electrolito a base de ácido,

una envuelta para alojar tanto dicho por lo menos un conjunto (10) de electrodo polarizable como dicho por lo menos un conjunto (10) de electrodo no polarizable;

por lo menos un separador, en el interior de dicha envuelta, para separar dicho por lo menos un conjunto (10) de electrodo polarizable de dicho por lo menos un conjunto (10) de electrodo no polarizable; y

un electrolito a base de ácido que se encuentra en el interior de dicha envuelta y entre dicho por lo menos un conjunto (10) de electrodo polarizable y dicho por lo menos un conjunto (10) de electrodo no polarizable;

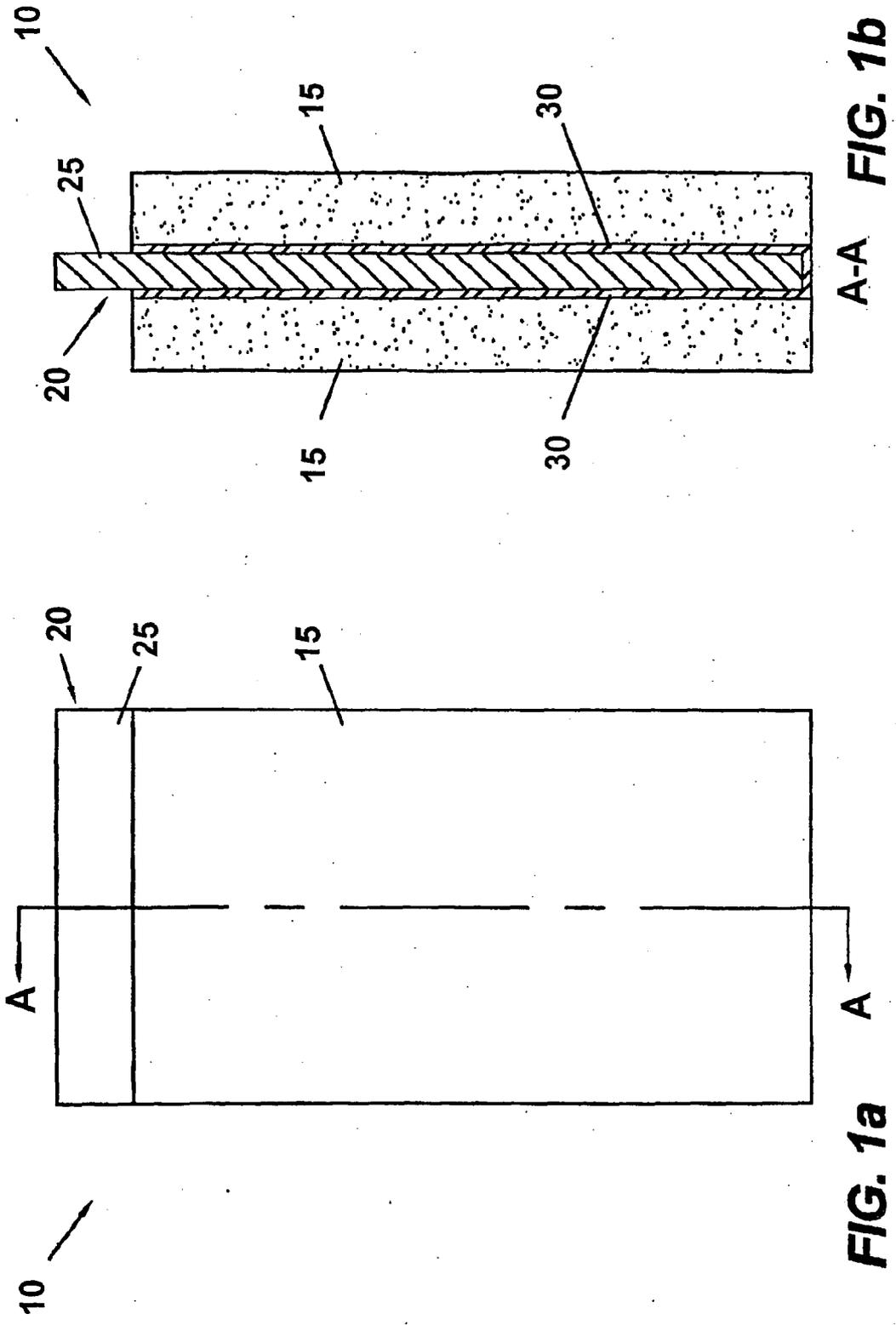
en el que el almacenamiento de carga se logra en dicho por lo menos un conjunto (10) de electrodo polarizable, por medio de un mecanismo electroquímico de doble capa no farádico que tiene lugar en una superficie de contacto entre dicho electrodo (15) polarizable y dicho electrolito; y

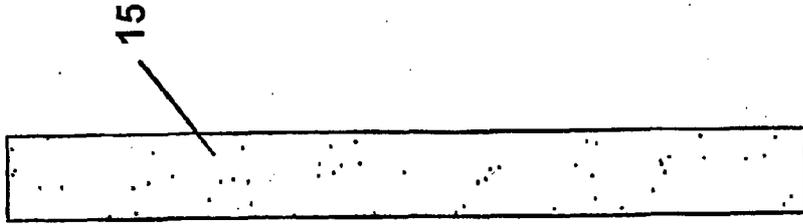
en el que dicho almacenamiento de carga se logra en dicho por lo menos un conjunto (10) de electrodo no polarizable por medio de unas reacciones de oxidación / reducción que tienen lugar en una superficie de contacto entre dicho electrodo (15) no polarizable y dicho electrolito.

18. El conjunto (10) de electrodo de acuerdo con la reivindicación 4, o el condensador electroquímico de doble capa de acuerdo con la reivindicación 17, en el que dicho sustrato conductor de dicho colector (20) de corriente comprende plomo o un compuesto de plomo.

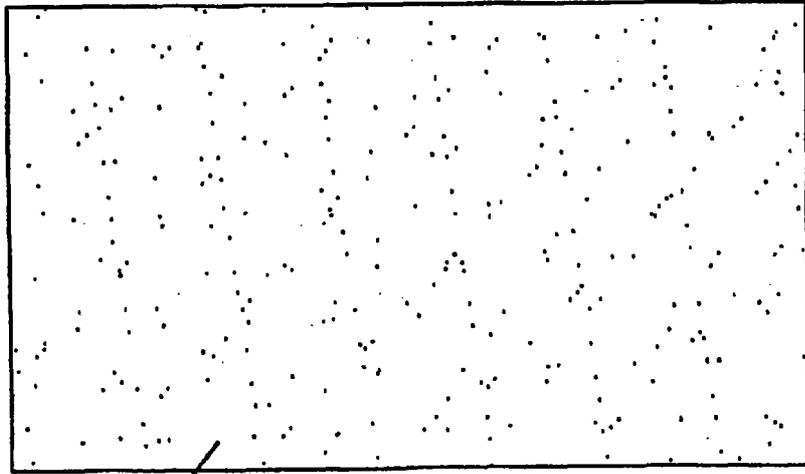
19. El conjunto (10) de electrodo de acuerdo con la reivindicación 4, o el condensador electroquímico de doble capa de acuerdo con la reivindicación 18, en el que dicho sustrato conductor de dicho colector (20) de corriente comprende una mezcla de plomo y estaño.

20. El condensador electroquímico de doble capa de una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, en el que dicho por lo menos un electrodo (15) no polarizable consiste esencialmente en una mezcla de dióxido de plomo y sulfato de plomo.
- 5 21. El condensador electroquímico de doble capa de una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, en el que dicha envuelta está sellada.
22. El condensador electroquímico de doble capa de una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 21, en el que dicho separador envuelve por lo menos una porción de cada uno de dichos conjuntos (15) de electrodo no polarizable.
23. El condensador electroquímico de doble capa de una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 22, en el que dicho separador es un material de vidrio.
- 10 24. El condensador electroquímico de doble capa de acuerdo con la reivindicación 23, en el que dicho material de vidrio es permeable a iones.
25. El condensador electroquímico de doble capa de una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 24, en el que dichos electrodos polarizables y no polarizables (15) son asimétricos con respecto a la capacidad absoluta.
- 15 26. El condensador electroquímico de doble capa de acuerdo con la reivindicación 25, en el que el electrodo (15) de mayor capacidad tiene una capacidad absoluta que es por lo menos tres veces y, más preferentemente, aproximadamente diez veces la capacidad absoluta del electrodo (15) de menor capacidad.
27. El condensador electroquímico de doble capa de una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 26, en el que dicho electrolito a base de ácido es ácido sulfúrico.
- 20 28. El condensador electroquímico de doble capa de una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 27, en el que dichos electrodos (15) polarizables y no polarizables están dispuestos en una relación alterna y sustancialmente separada de manera uniforme.
29. Un condensador electroquímico de doble capa, que comprende:
- una pluralidad de conjuntos (10) de electrodo polarizable tal como se define en la reivindicación 4, comprendiendo cada uno de dichos conjuntos (10) de electrodo polarizable:
- 25 (a) por lo menos un electrodo (15) como se define en la reivindicación 1, que consiste esencialmente en una mezcla de material compuesto que tiene un material activo que comprende un carbón activado obtenido a partir de la carbonización y la activación posterior de un alquitrán de furano y/o una resina de furano, y un aglutinante de polímero que contiene flúor; y
- (b) un colector (20) de corriente, comprendiendo además dicho colector (20) de corriente:
- 30 un sustrato formado a partir de un material eléctricamente conductor,
- y un revestimiento (30) de protección que encierra por lo menos una porción de dicho sustrato que estará expuesta a un electrolito una vez que dicho colector (20) de corriente esté instalado en dicho condensador electroquímico, consistiendo dicho revestimiento (30) de protección esencialmente en un material compuesto que tiene un material de base de polímero y un barniz eléctricamente conductor que es resistente a un
- 35 electrolito a base de ácido,
- una envuelta para alojar dicha pluralidad de conjuntos (10) de electrodo polarizable;
- por lo menos un separador en el interior de dicha envuelta para separar dicha pluralidad de conjuntos (10) de electrodo polarizable; y
- un electrolito a base de ácido que se encuentra en el interior de dicha envuelta y entre dicha pluralidad de
- 40 conjuntos (10) de electrodo polarizable;
- en el que el almacenamiento de carga se logra en cada uno de dicha pluralidad de conjuntos (10) de electrodo polarizable por medio de un mecanismo electroquímico de doble capa no farádico que tiene lugar en una superficie de contacto entre dicho electrodo (15) polarizable y dicho electrolito.

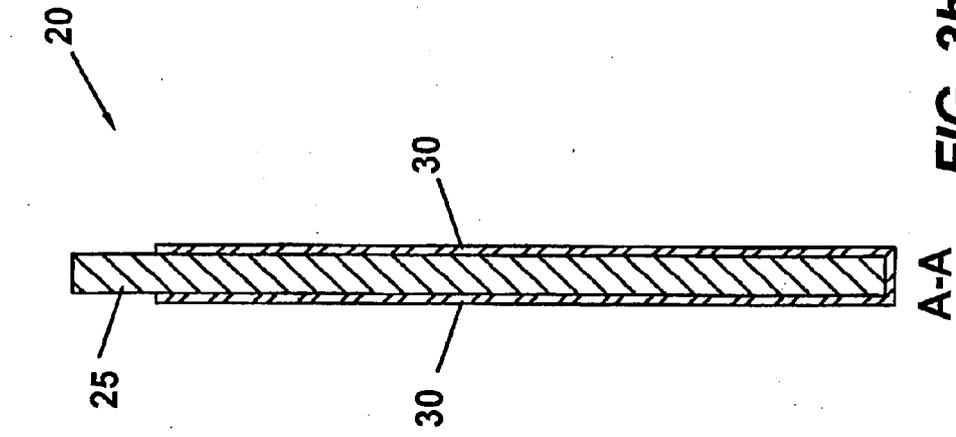




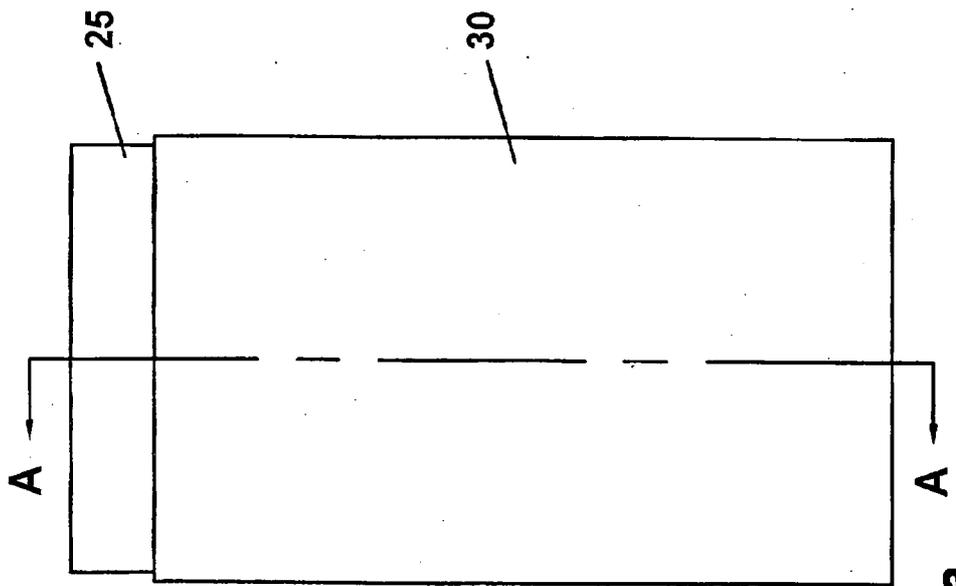
**FIG. 2b**



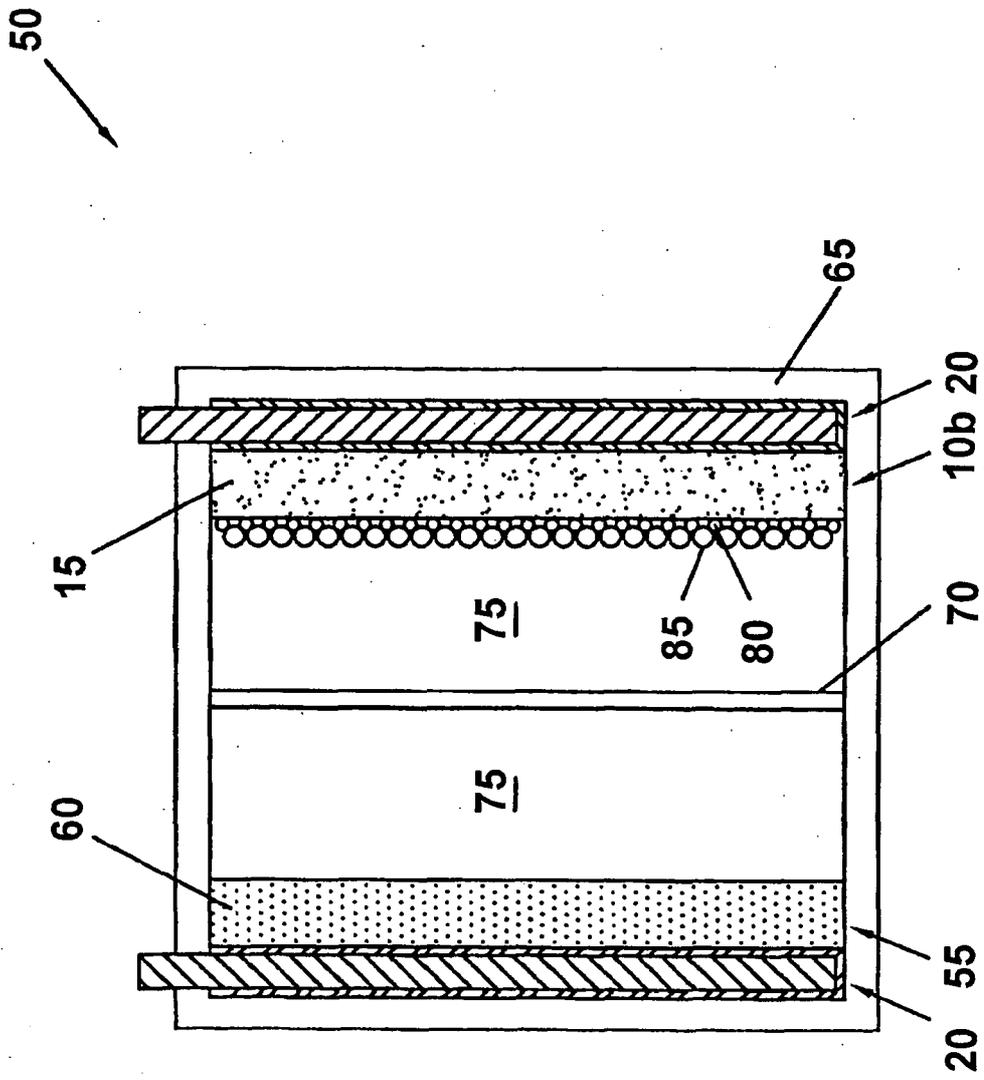
**FIG. 2a**



**FIG. 3a**



**FIG. 3b**



**FIG. 4**

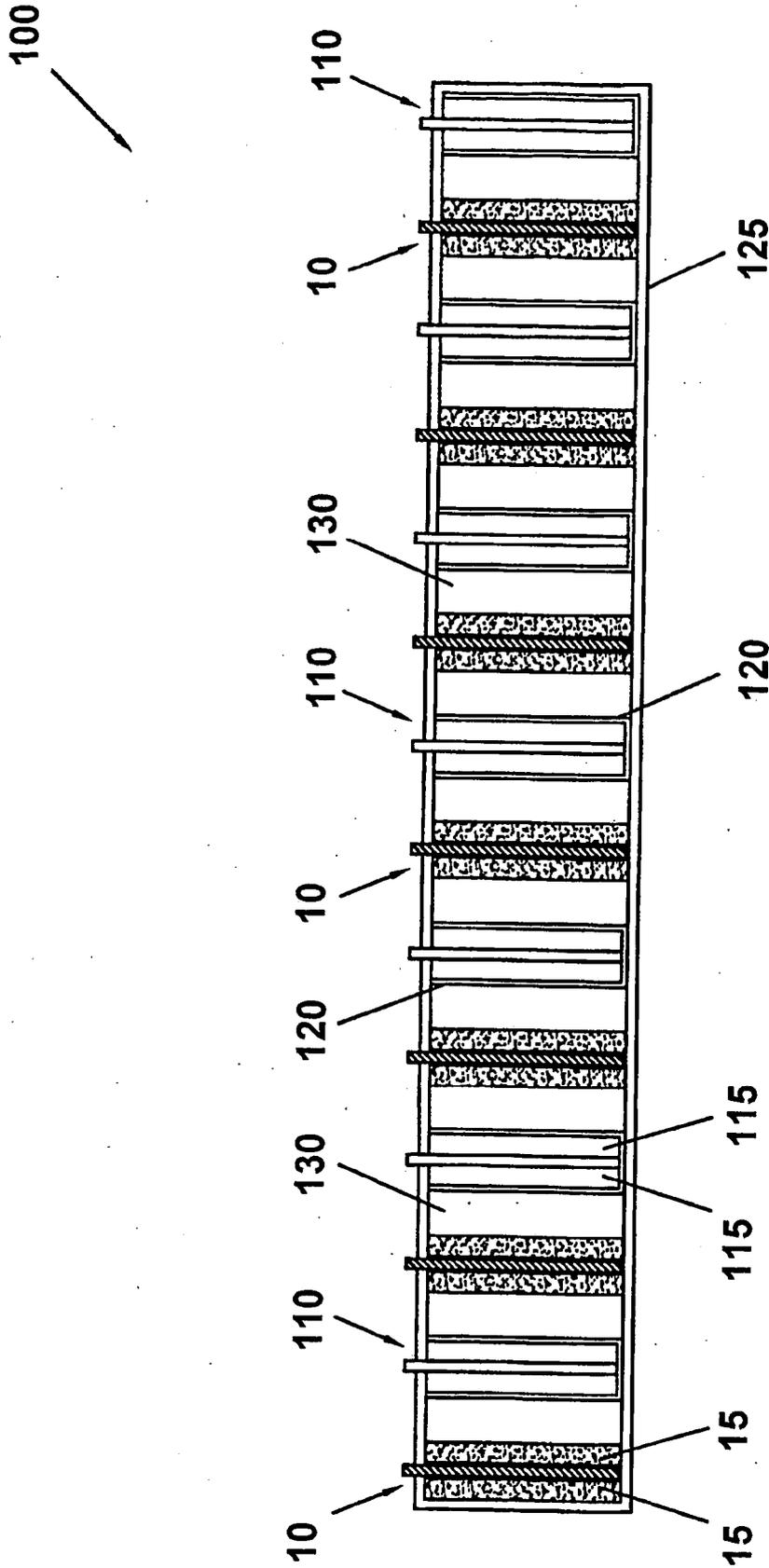


FIG. 5