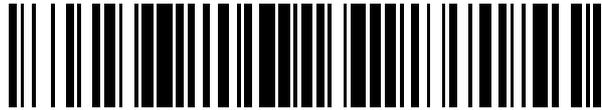


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 578**

21 Número de solicitud: 201531008

51 Int. Cl.:

**B82Y 30/00** (2011.01)

**B05B 5/16** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**10.07.2015**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**15.07.2016**

Fecha de concesión:

**02.06.2017**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**09.06.2017**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE ALICANTE (50.0%)  
CARRETERA SAN VICENTE DEL RASPEIG, S/N  
03690 SAN VICENTE DEL RASPEIG (Alicante) ES`m  
.....UNIVERSIDAD DE MÁLAGA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CAZORLA AMORÓS, Diego;  
MORALLÓN NÚÑEZ, Emilia;  
RUIZ ROSAS, Ramiro Rafael;  
BERENGUER BETRIÁN, Raúl;  
ROSAS MARTÍNEZ, Juana María;  
RODRÍGUEZ MIRASOL, José y  
CORDERO ALCÁNTARA, Tomás**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE ELECTRODOS O MICROELECTRODOS A PARTIR DE MATERIALES CARBONOSOS NANOESTRUCTURADOS SUPERPOROSOS MEDIANTE ELECTROSPRAYADO, ELECTRODOS O MICROELECTRODOS OBTENIDOS MEDIANTE ESTE PROCEDIMIENTO Y USOS PARA APLICACIONES ELECTROQUÍMICAS Y ANALÍTICAS**

57 Resumen:

Procedimiento para la fabricación de electrodos o microelectrodos a partir de materiales carbonosos nanoestructurados superporosos mediante electroesprayado, electrodos o microelectrodos obtenidos mediante este procedimiento y usos para aplicaciones electroquímicas y analíticas.

La presente invención describe un procedimiento que permite fabricar electrodos y/o microelectrodos para aplicaciones electroquímicas y analíticas, a partir del depósito selectivo de materiales carbonosos nanoestructurados superporosos, directamente mediante el electroesprayado de una suspensión del material carbonoso con un aglomerante sobre el colector de corriente.

Esta técnica de electroesprayado permite depositar selectivamente estos materiales carbonosos sobre diferentes tipos de colectores de corriente, que son usados directamente como electrodos o microelectrodos, donde dichos electrodos y microelectrodos son utilizables como sensores electroquímicos o en supercondensadores, entre otros.

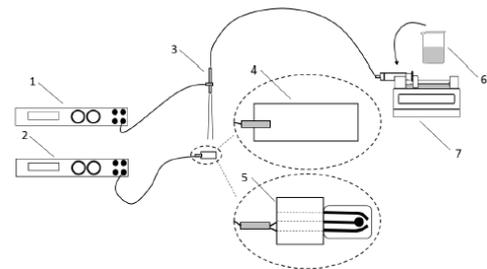


FIGURA 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

ES 2 577 578 B1

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de electrodos o microelectrodos a partir de materiales carbonosos nanoestructurados superporosos mediante electroesprayado, electrodos o microelectrodos obtenidos mediante este procedimiento y usos para aplicaciones electroquímicas y analíticas.

### SECTOR TÉCNICO

La presente invención se encuadra en el ámbito de la electroquímica. Particularmente, la invención se refiere a la fabricación de electrodos y microelectrodos para aplicaciones electroquímicas, más particularmente a la fabricación de los mismos a partir de materiales carbonosos nanoestructurados mediante electroesprayado selectivo sobre colectores de corriente. La invención también refiere usos de los electrodos y microelectrodos así obtenidos.

### ESTADO DE LA TÉCNICA

Durante los últimos años ha aumentado considerablemente el interés por el uso de materiales carbonosos porosos como electrodos, debido a su gran accesibilidad, elevada estabilidad térmica, química y física, fácil procesado, y relativamente bajo coste. Además, poseen un elevado desarrollo superficial, y una distribución de tamaño de poros de reducido tamaño – micro y mesoporos-, que se puede controlar fácilmente, a partir de los diferentes métodos de preparación. Todas estas propiedades hacen que los materiales carbonosos sean idóneos como electrodos para su uso en diferentes aplicaciones electroquímicas.

En el caso concreto de almacenamiento de energía, el mecanismo predominante en los materiales carbonosos porosos es a través de la formación de la doble capa eléctrica (en inglés, electric double-layer capacitance, EDLC), donde la capacidad de almacenamiento proviene de la acumulación de cargas eléctricas, en la interfase electrodo/electrolito, y que depende principalmente del área superficial del electrodo, que está accesible a los iones del electrolito. En el caso concreto de la aplicación en supercondensadores, se da simultáneamente, un segundo mecanismo de almacenamiento de energía, conocido como pseudocapacidad, debido a procesos farádicos reversibles causados por grupos funcionales superficiales en el material carbonoso.

Por otro lado, en el caso de los sensores electroquímicos, los materiales carbonosos presentan también grandes ventajas: (i) su elevada área superficial permite amplificar la señal/respuesta electroquímica de los analitos detectados; (ii) puesto que se pueden conformar en gran

variedad de formas (fibras, tubos, esferas, etc.) y tamaños, presentan una gran versatilidad para su aplicación en diferentes dispositivos y medios de reacción; (iii) su elevada estabilidad química facilita su utilización en gran variedad de medios; (iv) debido a su naturaleza carbonosa, presentan mayor biocompatibilidad que otros materiales, por lo que poseen un gran potencial para su uso como biosensores; y (v) la gran facilidad para su funcionalización con diversos grupos de O, N, P, S, halógenos, etc. mediante la elección del precursor y/o una técnica de activación y/o post-funcionalización adecuados, permite anclar otras moléculas activas (ligandos, enzimas, receptores, etc.) que aumentan su actividad y/o especificidad hacia determinados analitos.

10 Los materiales carbonosos más usados en este tipo de aplicaciones van desde materiales de estructura no ordenada como los carbones activos hasta materiales de elevado orden estructural como los nanotubos de carbono. Los carbones activos son los materiales más usados como electrodos de tipo EDLC, debido a su alta superficie específica y al buen control de su tamaño de poros mediante un método de preparación adecuado, aunque también pueden presentar procesos pseudofarádicos, debido a la incorporación de diferentes grupos funcionales de oxígeno, nitrógeno o fósforo en su superficie (M.J. Bleda-Martínez, J.A. Macía-Agulló, D. Lozano-Castelló, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Carbon 2005, 43, 2677–2684; K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, Science 2009, 323, 760-764; D.-S. Yang, D. Bhattacharjya, S. Inamdar, J. Park, J.-S. Yung, Journal of the American Chemical Society 2012, 134, 16127-16130).

Los materiales carbonosos nanoestructurados superporosos pueden ser preparados por diferentes métodos como el nanomoldeo usando plantillas sólidas y blandas, depósito químico en fase vapor, activación química, activación física, y mezclas de los mismos (Z. Ma, T. Kyotani, A. Tomita, Chem. Comm 2000, 23, 2365-2366; D. Lozano-Castelló, M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Carbon 2001, 39, 741-749; H. Nishihara, T. Kyotani, Advanced Materials 2012, 24, 4473-4498

30 Concretamente, los materiales carbonosos nanoestructurados superporosos preparados mediante la técnica del nanomoldeo con plantillas de zeolita (T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, Chem. Mater. 1997, 9, 609-615) poseen una estructura porosa muy desarrollada (> 3000 m<sup>2</sup>/g), altamente ordenada y con un tamaño de partícula de unos centenares de nanómetros. También cuentan con una gran cantidad de centros reactivos, muy accesibles debido a su gran ordenamiento y que pueden ser fácilmente funcionalizados, confiriéndoles unas propiedades extraordinarias como material de electrodo para supercondensadores y otras

aplicaciones electroquímicas (K. Nueangnoraj, R. Ruiz-Rosas, H. Nishihara, S. Shiraishi, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, T. Kyotani, Carbon 2014, 67, 792-794).

5 Sin embargo, el gran desarrollo superficial tanto de los carbones activos, como de estos materiales nanoestructurados, conlleva una baja densidad volumétrica. Además debido al proceso de preparación, presentan un tamaño de partícula muy pequeño, que, junto con su elevada reactividad dificulta su manejabilidad, lo que causa dificultades en su conformación (procesado), por ejemplo, en forma de una capa fina, con una alta densidad de empaquetamiento, y una buena conductividad eléctrica, para su posterior uso como electrodo  
10 de supercondensador. Las propiedades de la capa fina, en cuanto a su conectividad y uniformidad del espesor, van a determinar el comportamiento del material tanto en sus aplicaciones en almacenamiento de energía, como de sensores electroquímicos.

15 Generalmente, la preparación de electrodos carbonosos se lleva a cabo mediante la formación de una pasta muy fina, que reduzca la resistencia a la transferencia de materia. Para ello, se suele mezclar el material carbonoso con un aglomerante (normalmente de baja conductividad eléctrica), que mantiene la cohesión entre las partículas, pero que produce una gran resistencia interpartícula, lo que conlleva la necesidad de añadir un promotor de la conductividad.

20 Además, esta pasta debe ser uniformemente distribuida sobre el electrodo mediante la técnica de cubrimiento con cuchilla (blade coating), y posteriormente prensada, para reducir la porosidad del material del electrodo y aumentar el grado de empaquetamiento, consiguiéndose películas de unos centenares de micrómetros de espesor. La formación de la pasta conlleva, por un lado, la adición de un aglomerante y un promotor de la conductividad, que supone un  
25 incremento de entre un 10 y un 20% de la masa o el volumen del electrodo, suponiendo una merma de las propiedades gravimétricas y volumétricas del dispositivo resultante. Y por otro lado, presenta un problema con la reproducibilidad de la pasta, ya que las propiedades físicas, químicas y electroquímicas pueden diferir bastante de una pasta a otra, aun partiendo del mismo material. Por ello, sería adecuado el uso de una técnica más simple y reproducible para  
30 la preparación de electrodos carbonosos.

Existen algunas patentes que hemos localizado en el estado de la técnica. Por ejemplo, la patente US 8425986 se basa en la preparación de un electrodo con un material nanoestructurado que se obtiene mediante el depósito de nanopartículas de diferentes  
35 materiales. Los materiales a los que hace referencia son sólidos ácidos, que pueden ir acompañados de un catalizador, un surfactante y nanotubos de carbono. Las nanopartículas

son depositadas mediante el electroesprayado de una disolución de las mismas en un alcohol, dentro de una cámara, donde, además, se introduce un gas caliente, para facilitar la evaporación del disolvente. De manera que el depósito de las nanopartículas en diferentes ramas va a dar lugar al correspondiente material nanoestructurado, que presenta una porosidad entre el 10 y el 90%. El inconveniente es que el procedimiento experimental de esta técnica es bastante complejo, ya que el surfactante debe ser posteriormente eliminado mediante un tratamiento con plasma de oxígeno. Además el empleo de diferentes materias primas, como un sólido ácido, un catalizador, principalmente Platino, un surfactante, nanotubos de carbono, un disolvente (alcohol), una corriente de gas (Nitrógeno o Argón) para evaporar el disolvente y el plasma de oxígeno hace que el coste del electrodo sea muy elevado.

La patente US 2012/0107683 utiliza también la técnica de electroesprayado para la fabricación de electrodos formados por un composite de agregados de nanopartículas de un material activo, donde se engloban diferentes óxidos metálicos y metales, junto con nanotubos de carbono, que tienen la función de conectar los agregados de nanopartículas. El electroesprayado se realiza tanto de las dispersiones por separado, como de una dispersión mixta del material activo, junto con los nanotubos de carbono. Sin embargo, los electrodos obtenidos en esta patente requieren de una etapa posterior de prensado para aumentar la densidad de la capa fina, seguida de un tratamiento térmico en torno a los 400 °C.

Otra variante de esta técnica se propone en la patente US 7419745. En ella, se realiza el esprayado electrostático, en ausencia de disolvente, de un material carbonoso con superficie específica aparente (área BET) de entre 500 a 2500 m<sup>2</sup>/g y una distribución bimodal de poros, con tamaños de poros entre 0.1 y 5 nm, y entre 2 y 50 nm, en presencia de cantidades variables de un aglomerante y un promotor de la conductividad. El uso de materiales carbonosos con una mayor área superficial y una mayor accesibilidad de sus poros sería una mejora significativa a esta patente, ya que mejoraría el comportamiento de los electrodos de tipo EDLC. Además en esta patente, se realiza un pretratamiento del colector, para modificar su energía superficial, un tratamiento posterior del producto para “curar” el aglomerante, en torno los 400 °C y opcionalmente el calandrado del producto. Lo que supone un importante encarecimiento del electrodo obtenido con estos materiales.

Por otro lado, O’Shea y col. (2007) utilizaron la técnica ionización por electroprayado a vacío, para esprayar nanotubos de carbono sobre un electrodo de Si, usando una suspensión de los nanotubos en etanol (J.N. O’Shea, J.B. Taylor, J.C. Swarbrick, G. Magnano, L.C. Mayor, K. Schulte, *Nanotechnology* 2007, 18, 035707 (4pp)). Kim y col. (2010) usaron el

electroesprayado para esprayar un composite de negro de carbón y un polímero, disuelto en cloroformo, sobre un electrodo, con la intención de obtener una lámina delgada del material, que se usó como microsensors. En este caso, el electrodo se coloca sobre un plato metálico, que se desplaza horizontalmente, para obtener un depósito uniforme. La diferencia de potencial se aplica entre el capilar y el plato (Y.-S. Kim, *Sensors and Actuators B* 2010, 147, 137–144). Zhao y col. (2013) esprayaron diferentes muestras carbonosas, negro de carbón, grafito y nanotubos de carbono, usando una suspensión de los mismos en etanol. Estos autores comentan que dada la alta hidrofobicidad de estos materiales, existe el gran inconveniente de que no se puede obtener una buena dispersión, por lo que se requiere un tratamiento con ácido nítrico para generar grupos carboxílicos superficiales y aumentar el carácter hidrófilo de los materiales carbonosos (L. Zhao, X. He, J. Li, X. Gao, J. Jia, *Sensors and Actuators A* 2013, 196 16– 21).

En vista de todos los antecedentes, poder encontrar un procedimiento sencillo y reproducible que permitiera conformar materiales carbonosos nanoestructurados superporosos para la preparación de electrodos y/o microelectrodos, sería de enorme interés de cara a la posible aplicación de los mismos como dispositivos de almacenamiento de energía y/o sensores analíticos en dispositivos comerciales.

## 20 DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA INVENCION

La invención propuesta utiliza la técnica del electroesprayado de materiales carbonosos a partir de una suspensión líquida. La técnica de electroesprayado está basada en las fuerzas electrohidrodinámicas. Cuando un líquido fluye a través de un capilar y se aplica un campo eléctrico (este campo eléctrico se suele establecer entre el capilar y un colector de corriente plano, sobre el que se coloca el soporte del electrodo), el correspondiente menisco se deforma en un cono, conocido como cono de Taylor. Cuando el voltaje del campo eléctrico alcanza un determinado valor límite, las fuerzas electrohidrodinámicas superan la tensión superficial del líquido, produciendo la salida de un chorro de pequeño diámetro. Generalmente, ese chorro rompe formando un espray, formado por gotas de tamaño nanométrico altamente cargadas. A diferencia del espray a presión, el espray obtenido al aplicar un campo eléctrico genera partículas de tamaño mucho menor, que pueden ser depositadas de forma más controlada.

En la presente invención, el concepto de materiales carbonosos nanoestructurados superporosos hace referencia a materiales con una estructura porosa muy desarrollada ( $> 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ ), altamente ordenada y con un tamaño de partícula de unos centenares de nanómetros, que les confiere unas propiedades extraordinarias como material de electrodo para

supercondensadores y otras aplicaciones electroquímicas. Sin embargo, sus características dificultan la conformación en electrodos, limitando sus aplicaciones. Su reducido tamaño de partícula y baja densidad dificulta el empleo de métodos secos como el rodillo. Sus propiedades superficiales dificultan preparar dispersiones de elevada concentración como las empleadas en los métodos húmedos, como el “blade coating” usado en electrodos de mayor espesor, los “drop-casting” y “spin-coating” empleados para conformar capas finas, o las técnicas de “screen-printing” usadas para conformarlos en superficies de reducido tamaño como la empleada en los microelectrodos. Además, estas técnicas requieren el uso de temperaturas elevadas, las cuales degradan la estructura y propiedades de este tipo de materiales debido a su elevada reactividad. Todas estas dificultades hacen complicado obtener un control suficiente de la conformación y de la cantidad o espesor depositado en este tipo de materiales.

Los materiales carbonosos nanoestructurados superporosos se obtienen a partir de cualquier precursor carbonoso, mediante el nanomoldeo usando plantillas sólidas y blandas, depósito químico en fase vapor, activación química, activación física, y/o mezclas de los mismos.

Los materiales carbonosos usados pueden también doparse con nanopartículas metálicas, o incorporar otros materiales cuyo objeto sea la modificación de las propiedades del electrodo como pueden ser sus propiedades electrocatalíticas. Los materiales carbonosos usados pueden también doparse o incorporar otros materiales y/o especies cuyo objeto sea mejorar y/o introducir nuevas propiedades estructurales/mecánicas, químicas y/o electroquímicas, como por ejemplo:

- (i) agentes ligantes, plastificantes y/o aglomerantes (PVP, politetrafluoretileno sulfonado, lignina, etc.);
- (ii) promotores de la conductividad (negros de carbón, CNTs, CNFs, polímeros conductores, etc.)
- (iii) moléculas funcionales (proteínas, enzimas, receptores, etc.), moléculas o especies activas (quinonas, sales de Li, etc.), polímeros conductores (poliacetilenos, polipirroles, politiofenos, polianilinas, policloruro de paracresol fenileno (PVPP)), etc.

El procedimiento descrito en la presente invención permite fabricar electrodos y microelectrodos a partir de materiales carbonosos nanoestructurados superporosos a temperatura y presión ambiente, con sólo una etapa final de secado a baja temperatura para eliminar el disolvente empleado, y con un elevado control de la disposición del material y de la cantidad depositada, lo cual se consigue empleando como colector de corriente en el

electrosprayado el mismo soporte del electrodo, y controlando el tiempo de depósito, respectivamente. De esta forma, se superan los inconvenientes que los procedimientos actuales presentan para los materiales empleados gracias al nuevo procedimiento empleado en la fabricación del electrodo.

5 Un objeto de la presente invención se refiere, pues, al procedimiento de fabricación de electrodos y microelectrodos que comprende las siguientes etapas:

- Disposición del electrodo o microelectrodo como colector de corriente.
- Preparación de la suspensión a electroesprayar del material carbonoso nanoestructurado y superporoso.
- 10 • Introducción de la suspensión en la jeringa y preparación del sistema.
- Depósito de la suspensión sobre el colector de corriente, mediante el electroesprayado.
- Secado del electrodo o microelectrodo.

Donde la suspensión comprende al menos un disolvente y un material carbonoso nanoestructurado superporoso.

15

En una realización preferente, la cantidad de material carbonoso nanoestructurado incluido en la dispersión puede variar entre 0,05 y 50 miligramos por mililitro de disolvente.

20 En una realización preferente, los disolventes pueden ser seleccionados, pero no limitados, dentro del siguiente grupo: etanol, metanol, propanol, butanol, isopropanol (IPA), dimetilformamida (DMF), acetona, tetrahidrofurano, tolueno, agua, y una combinación de los mismos.

25 En una realización preferente, la suspensión comprende uno o varios aditivos que mejoran las prestaciones y son un aglomerante, y/o un promotor de la conductividad o una mezcla de ambos.

En caso de que la suspensión comprenda aditivos, el peso total de aditivos añadido a puede variar entre el 5 y el 50% del peso del material carbonoso nanoestructurado superporoso.

30

En una realización preferente, la dispersión puede contener un único tipo de material carbonoso nanoestructurado superporoso, una combinación de varios, o ser una mezcla con otro tipo de materiales carbonosos, tales como, nanotubos de carbono, grafenos, fullerenos o carbonos activos.

35

En una realización preferente, los aglomerantes adecuados para ser usados en la presente invención son: poliamida, poliéster, éster de celulosa, metilcelulosa, metacrilato, polimetacrilato, polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, polifenilsulfona, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, politetrafluoroetileno expandido, estireno y combinaciones de ellos.

En una realización preferente, los promotores de la conductividad usados podrían ser negros de carbón, CNTs, CNFs, polímeros conductores, y grafeno.

En una realización preferente, los colectores de corriente usados para la preparación de electrodos incluyen, diferentes colectores metálicos y carbonosos, en forma de láminas, mallas, espumas, y demás conformaciones típicamente usadas como electrodos, empleando materiales tales como, aluminio, acero inoxidable, zinc, titanio, tántalo, cobre, oro, níquel, grafito macroporoso, composites de grafito y teflón y composites de fibras de carbón (como los electrodos de difusión de gas empleados en pilas de combustible).

En una realización preferente, los intervalos de valores de los diferentes parámetros que aparecen en el procedimiento son: la distancia entre el extremo del capilar interior y el colector de corriente varía entre 1 mm y 1 m, la diferencia de potencial aplicado entre ambos electrodos varía entre 1 V y 100 kV, los caudales de la disolución y el disolvente que circulan por los capilares están comprendidos entre 0,001 ml/h y 10000 ml/h y el diámetro del capilar está comprendido entre 900 micras y 50 nanómetros.

Otro objeto de la invención se refiere al propio electrodo o microelectrodo obtenido por el procedimiento descrito anteriormente.

Otro objeto de la invención se refiere al uso del electrodo o microelectrodo como dispositivo de almacenamiento de energía, o como sensores analíticos en dispositivos comerciales.

El procedimiento de preparación del electrodo o microelectrodo y el uso de éstos, proporciona una serie de ventajas frente a los conocidos hasta el momento:

- Resuelve la complejidad y el resto de inconvenientes que suponen otros procedimientos que se usan para generar electrodos y microelectrodos.
- Tiene un alto grado de reproducibilidad, sobre todo comparada con la técnica de cubrimiento con cuchilla (blade coating).

- No requiere el prensado posterior del electrodo para aumentar el grado de empaquetamiento.
- No requiere de un tratamiento térmico posterior a temperaturas elevadas.
- El uso del electrodo como colector de corriente aumenta considerablemente la eficiencia del procedimiento, en términos de selectividad del depósito sobre el electrodo.

5

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

10

#### **BREVE EXPLICACIÓN DE LAS FIGURAS**

Figura 1. Esquema de la instalación.

- 15 Figura 2. Voltametría cíclica de electrodos formados por un composite de fibra de carbón (Toray) con recubrimientos de densidad superficial variable de un material carbonoso nanoestructurado superporoso.

- Figura 3. Voltametría cíclica de electrodos formados por un disco de grafito macroporoso con un recubrimiento un material carbonoso nanoestructurado de densidad superficial constante y distintas cantidades de aglomerante.

20

- Figura 4. Micrografía SEM de un electrodo formado por un composite de fibra de carbón (Toray) (a), por un grafito macroporoso (b), por una malla de acero inoxidable (c), todos ellos con un depósito de un material carbonoso nanoestructurado superporoso.

25

Figura 5. Fotografía de un microelectrodo con un depósito de un material carbonoso nanoestructurado superporoso.

30

## **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

La invención describe un procedimiento para fabricar electrodos y/o microelectrodos, mediante el depósito selectivo de un material carbonoso nanoestructurado y superporoso sobre un colector de corriente, mediante la técnica de electroesprayado.

5

El procedimiento para la fabricación de electrodos o microelectrodos comprende las siguientes etapas:

### **Disposición del electrodo o microelectrodo como colector de corriente**

10 En primer lugar, se disponen dos fuentes de alimentación 1 y 2, la primera conectada al capilar 3, que debe ser una aguja metálica, y la segunda a una placa conectada, a su vez, a tierra. A continuación, se sustituye la placa como colector de corriente por el electrodo 4 o microelectrodo 5.

15 En el caso del electrodo, la fuente de alimentación 2 se conecta directamente al electrodo 4. Mientras que en caso del microelectrodo 5, es necesario un adaptador que permita distribuir uniformemente el voltaje entre las tres pistas del microelectrodo.

### **Preparación de la suspensión a electroesprayar del material carbonoso nanoestructurado y superporoso**

20 La preparación de la mezcla se realiza introduciendo en el vaso de precipitado 6 el material carbonoso nanoestructurado superporoso, al que se le puede añadir el aglomerante, el promotor de conductividad o una mezcla de ambos. Tras ello, se introduce el disolvente.

25 Las cantidades se ajustan a los valores definidos en la descripción general de la memoria.

Para formar una suspensión coloidal estable, la anterior mezcla se introduce en un baño de ultrasonidos por un tiempo que puede variar desde 10 minutos hasta 24 horas. En este sentido, el aglomerante posee una doble función ya que es, además, responsable de obtener una dispersión homogénea del material carbonoso nanoestructurado superporoso.

30

### **Introducción de la suspensión en la jeringa y preparación del sistema**

35 Se coloca la suspensión, que se ha obtenido en la etapa anterior, en la bomba de jeringa 7 y se alimenta al capilar con un caudal constante y comprendido entre 0,001 ml/h y 10000 ml/h, de jeringa siendo la distancia entre el extremo del capilar y el colector de corriente entre 1 mm y 1 m.

**Depósito de la suspensión sobre el colector de corriente, mediante el electroesprayado**

5 Cuando la suspensión comienza a salir por el capilar, se aplica una diferencia de potencial entre el capilar y el colector de corriente, polarizándose ambos elementos con distinta carga, y variando la diferencia de potencial aplicada entre 1 V y 100 kV según la distancia entre capilar y colector de corriente.

10 La gota de suspensión que sale por el capilar está sometida a una fuerza eléctrica que vence las fuerzas de tensión superficial y viscosas que la mantienen en la punta del capilar, causando la eyección de un chorro hacia el colector de corriente. Este chorro se rompe en gotas durante el vuelo hacia el colector debido a que las fuerzas de repulsión de las cargas eléctricas contenidas en la superficie del mismo son mayores que las fuerzas de tensión superficial y viscosas, produciéndose el fenómeno de “electrospray” o electroesprayado.

15 El disolvente que compone las gotas resultantes se evapora rápidamente, obteniéndose gotas de tamaño submicrométrico donde el material carbonoso se encuentra en gran concentración. Estas gotas impactan sobre el soporte del electrodo en su vuelo hacia el plato colector de corriente; o se depositan de forma uniforme sobre el soporte del electrodo o microelectrodo por atracción electrostática si éste es empleado como colector de corriente. Este hecho puede ser aprovechado para conseguir un depósito selectivo en superficies conductoras de reducido tamaño, aumentando la eficiencia del proceso de depósito.

20 La cantidad de material depositado puede controlarse variando el tiempo en el que se aplica la diferencia de potencial, o tiempo de depósito. En una primera aproximación, la cantidad depositada será proporcional al producto del caudal alimentado al capilar y de la concentración del material carbonoso nanoestructurado superporoso en la suspensión que se usa durante el electroesprayado. Por lo tanto, además del tiempo de depósito, estas variables también permiten controlar la cantidad depositada.

30 En el caso concreto de microelectrodos, el depósito puede ser tan selectivo que, usando directamente una de sus pistas metálicas como colector de corriente, de superficies en el rango del milímetro cuadrado, se consigue que el material a esprayar se deposite únicamente sobre él. Para el desarrollo de estos dispositivos resulta esencial un buen control espacial y temporal durante la etapa de depósito. Empleando distancias reducidas entre el capilar y el microelectrodo y tiempos de depósitos muy cortos, es posible evitar que se produzcan depósitos excesivos y/o inespecíficos que comprometerían el funcionamiento del dispositivo.

35

**Secado del electrodo o microelectrodo**

Finalmente, el electrodo y/o microelectrodo es acondicionado mediante un tratamiento térmico en estufa a temperatura ligeramente superior a la temperatura de ebullición del disolvente y aplicando un ligero vacío de 1 mbar, con el objeto de eliminar los posibles restos del disolvente empleado en la formación de la suspensión del material carbonoso nanoestructurado superporoso.

De esta forma, desarrollando todo el procedimiento descrito se consigue finalmente el electrodo o microelectrodo, que puede condicionarse para la aplicación seleccionada (almacenamiento de energía, sensores) mediante la metodología convencional, como, por ejemplo, la impregnación en electrolitos en el caso de almacenamiento de energía, o la adición de catalizadores, enzimas, mediadores electroquímicos y otros aditivos que pudieran ser necesarios en el caso de sensores.

Como ya se ha indicado previamente, otro objeto de la invención se refiere al propio electrodo o microelectrodo obtenido por el procedimiento descrito anteriormente. En la técnica convencional, el depósito no tiene lugar selectivamente sobre el soporte, ya que el material a esprayar es depositado sobre el soporte que se encuentra sobre el plato, y sobre el propio colector de corriente, en una superficie, que depende de la distancia entre la punta del capilar y el plato y el voltaje aplicado. En el caso de la invención que se propone, el material a esprayar es selectivamente depositado solamente en el soporte usado como colector de corriente.

Igualmente, otro objeto de la invención se refiere a los diferentes usos que resultan interesantes proteger. El uso del electrodo o microelectrodo como dispositivos de almacenamiento de energía (supercondensadores, baterías de ion litio, pilas de combustible) o como sensores analíticos en dispositivos comerciales como desarrollo de sensores electroquímicos.

El espesor del electrodo puede ser controlado fácilmente mediante el tiempo de esprayado. En el caso de aplicaciones como supercondensadores, los espesores obtenidos presentan un tamaño de entre 5 a 50 micras. Los electrodos obtenidos con esta técnica muestran un espesor muy uniforme, mostrando una rugosidad inferior al 10% del espesor obtenido. Además de ser uniforme, esta técnica permite el depósito sobre diferentes soportes de electrodos.

A modo de ejemplo, se muestra un esquema de la instalación experimental en la Figura 1. En ella se observan como una de las fuentes de alimentación está directamente conectada al microelectrodo.

5 La constitución y características de la invención se comprenderán mejor con ayuda de la siguiente descripción de ejemplos de realización, debiendo entenderse que la invención no queda limitada a estas realizaciones, sino que la protección abarca todas aquellas realizaciones alternativas que puedan incluirse dentro del contenido y del alcance de las reivindicaciones La terminología utilizada a continuación tiene por objeto la descripción del  
10 ejemplo de modo de realización que sigue y no debe ser interpretada de forma limitante o restrictiva.

**Ejemplo 1 de realización de la invención: preparación de un electrodo de un material nanoestructurado superporoso sobre un papel de composite de fibras de carbón con diferentes cantidades del material carbonoso nanoestructurado superporoso**

15 La suspensión de este material nanoestructurado superporoso se ha realizado usando etanol como disolvente, una cantidad aproximada entre 5% y 15% en peso de aglomerante con respecto al peso de material carbonoso nanoestructurado superporoso, preparada a partir de una disolución de Politetrafluoretileno sulfonado en alcohol (5% wt. Politetrafluoretileno sulfonado® 117, Aldrich), y en ausencia de negro de carbón. Para formar una suspensión  
20 coloidal estable, la suspensión se acondicionó en ultrasonidos durante 2 horas.

En este sentido, el aglomerante posee una doble función ya que es responsable de obtener una dispersión homogénea del material carbonoso activo.

25 El material nanoestructurado superporoso utilizado en este ejemplo es un material de nanografeno obtenido por la técnica de nanomoldeo, que posee un área total aparente mayor de 3600 m<sup>2</sup>/g, con un tamaño de poro muy uniforme y perfectamente ordenado.

30 El caudal de la suspensión a electroesprayar fue entre 0.1 y 5 mL/h, la distancia entre la punta del capilar y el colector de corriente, en este caso, el propio electrodo, fue entre 10 y 20 cm y la diferencia de potencial aplicado entre 5 -15 kV.

Las diferentes cantidades depositadas se obtienen simplemente variando los tiempos de electroesprayado, y manteniendo fijas el resto de variables experimentales. Tras el electroesprayado, el electrodo fue acondicionado a 60 ° C a vacío de 1 mbar durante 8 horas.

- 5 En la Figura 2 se muestra el resultado de una voltametría cíclica de electrodos de composite de fibras de carbón (Toray), que han sido electroesprayados con diferentes cantidades (esto es, distintas densidades superficiales) del material carbonoso nanoestructurado superporoso. El electrodo de mayor espesor obtenido mediante esta técnica muestra una capacidad específica de 650 mF/cm<sup>2</sup>.

10

**Ejemplo 2 de realización de la invención: preparación de un electrodo de un material nanoestructurado superporoso sobre una lámina de grafito macroporoso usando distintas cantidades de aglomerante**

- 15 La suspensión del material nanoestructurado superporoso fue preparada siguiendo el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1 y manteniendo las mismas condiciones experimentales, pero fijando una cantidad de aglomerante de 0%, 10% y 50% en peso respecto al peso de material carbonoso nanoestructurado superporoso usada en la suspensión de partida.

- 20 El electrodeposición se realizó usando la misma disposición y las mismas condiciones experimentales descritas en el ejemplo 1, usando en este caso como colector de corriente y soporte sobre el que se deposita la capa una lámina de grafito macroporoso de 2 mm de espesor y 450 mm<sup>2</sup> de superficie. El tratamiento de secado posterior fue idéntico al realizado en el anterior ejemplo.

- 25 La Figura 3 recoge la voltametría cíclica registrada sobre los tres electrodos así preparados. Se aprecia que la ausencia de aglomerante en la suspensión conduce a una baja adherencia de la película depositada sobre el colector de corriente, reflejada por un menor valor de la capacidad superficial respecto a los otros dos electrodos (20 mF para 0%, frente a 95-100 mF para 10 y 50%). Al añadir aglomerante, se demuestra un valor de capacidad similar al añadir 10% y 50% de aglomerante. La reversibilidad del proceso redox característico del material carbonoso nanoestructurado superporoso, que se refleja en el pico ancho con máximo a potenciales de  
30 entre 0.2 y 0.35 V, es mayor en el caso de un uso del 10% de aglomerante. La mayor reversibilidad demuestra una mejor conductividad eléctrica, y por lo tanto mejores prestaciones electroquímicas, para el electrodo preparado usando un 10% de aglomerante. Esto permite deducir que el uso de un 10% de aglomerante es óptimo en esta configuración para la obtención de electrodos de este material carbonoso nanoestructurado superporoso.

**Ejemplo 3 de realización de la invención: preparación de un electrodo de un material nanoestructurado superporoso sobre una malla de acero inoxidable**

5 En este ejemplo se presenta la morfología de los electrodos preparados en el ejemplo 1 y 2 empleando dos soportes distintos, añadiéndose un nuevo soporte, una malla de acero inoxidable. El recubrimiento sobre la malla de acero inoxidable se ha preparado en las mismas condiciones que en el ejemplo 1.

10 Este ejemplo tiene por objeto demostrar la versatilidad de la técnica empleada, que permite obtener recubrimientos en soportes con texturas y morfologías muy variadas.

Las micrográficas SEM recogidas en la Figura 4 demuestran que en todos los casos se produce un recubrimiento uniforme y de elevada estabilidad, verificando que esta técnica permite el depósito sobre diferentes soportes de electrodos de distinta composición y morfología.

**Ejemplo 4 de realización de la invención: preparación de un microelectrodo de un material nanoestructurado superporoso**

15 El electroesprayado en este ejemplo se realizó en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, sustituyendo el electrodo por un microelectrodo de tres pistas de oro, y usando un tiempo de sprayado muy corto. El procedimiento, en este caso ha consistido en usar dos pistas simultáneamente como colectores de corriente.

20 La Figura 5 muestra que el recubrimiento se produce preferencialmente sobre las dos pistas escogidas, sin apreciarse depósito en la tercera pista de oro.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de electrodos o microelectrodos a partir de materiales carbonosos nanoestructurados superporosos mediante electroesprayado que comprende las siguientes etapas:
- Disposición del electrodo o microelectrodo como colector de corriente.
  - Preparación de la suspensión a electroesprayar del material carbonoso nanoestructurado y superporoso.
  - Introducción de la suspensión en la jeringa y preparación del sistema.
  - Depósito de la suspensión sobre el colector de corriente, mediante el electroesprayado.
  - Secado del electrodo o microelectrodo.
- Donde la suspensión comprende al menos un disolvente y un material carbonoso nanoestructurado superporoso.
2. Procedimiento para la fabricación de electrodos o microelectrodos a partir de materiales carbonosos nanoestructurados superporosos mediante electroesprayado según la reivindicación 2, donde la cantidad de material carbonoso nanoestructurado incluido en la dispersión puede variar entre 0,05 y 50 miligramos por mililitro de disolvente.
3. Procedimiento para la fabricación de electrodos o microelectrodos a partir de materiales carbonosos nanoestructurados superporosos mediante electroesprayado según la reivindicación 1, donde el disolvente se elige entre uno de los siguientes: etanol, metanol, propanol, butanol, isopropanol (IPA), dimetilformamida (DMF), acetona, tetrahidrofurano, tolueno, agua, y una combinación de los mismos.
4. Procedimiento para la fabricación de electrodos o microelectrodos a partir de materiales carbonosos nanoestructurados superporosos mediante electroesprayado según la reivindicación 1, donde la suspensión comprende uno o varios aditivos que mejoran las prestaciones y son un aglomerante, y/o un promotor de la conductividad o una mezcla de ambos.
5. Procedimiento para la fabricación de electrodos o microelectrodos a partir de materiales carbonosos nanoestructurados superporosos mediante electroesprayado según la reivindicación 4, donde el peso total de aditivos añadido a puede variar entre el 5 y el 50% del peso del material carbonoso nanoestructurado superporoso.

6. Procedimiento para la fabricación de electrodos o microelectrodos a partir de materiales carbonosos nanoestructurados superporosos mediante electroesprayado según la reivindicación 4, donde el aglomerante se elige entre uno de los siguientes: poliamida, poliéster, éster de celulosa, metilcelulosa, metacrilato, polimetacrilato, polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, polifenilsulfona, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, politetrafluoroetileno expandido, estireno y combinaciones de ellos.
7. Procedimiento para la fabricación de electrodos o microelectrodos a partir de materiales carbonosos nanoestructurados superporosos mediante electroesprayado según la reivindicación 4, donde el promotor de la conductividad se elige entre uno de los siguientes: negros de carbón, CNTs, CNFs, polímeros conductores y grafeno.
8. Procedimiento para la fabricación de electrodos o microelectrodos a partir de materiales carbonosos nanoestructurados superporosos mediante electroesprayado según las reivindicaciones anteriores, donde la dispersión puede contener un único tipo de material carbonoso nanoestructurado superporoso, una combinación de varios, o ser una mezcla con otro tipo de materiales carbonosos, tales como, nanotubos de carbono, grafenos, fullerenos o carbones activos.
9. Procedimiento para la fabricación de electrodos o microelectrodos a partir de materiales carbonosos nanoestructurados superporosos mediante electroesprayado según las reivindicaciones anteriores, donde se emplea la técnica de nanomoldeo para obtener nanografeno que se usa como material carbonoso nanoestructurado superporoso.
10. Procedimiento para la fabricación de electrodos o microelectrodos a partir de materiales carbonosos nanoestructurados superporosos mediante electroesprayado según las reivindicaciones anteriores, donde los colectores de corriente usados para la preparación de electrodos incluyen, diferentes colectores metálicos y carbonosos, en forma de láminas, mallas, espumas, y demás conformaciones típicamente usadas como electrodos, tales como, aluminio, acero inoxidable, zinc, titanio, tántalo, cobre, oro, níquel, grafito macroporoso, composites de grafito y teflón, composites de fibras de carbono (como las capas de difusión gaseosa empleadas en pilas de combustible), y demás compuestos con características similares.
11. Procedimiento para la fabricación de electrodos o microelectrodos a partir de materiales carbonosos nanoestructurados superporosos mediante electroesprayado según las

reivindicaciones anteriores, donde la distancia entre el extremo del capilar interior y el colector de corriente varía entre 1 mm y 1 m, la diferencia de potencial aplicado entre ambos electrodos varía entre 1 V y 100 kV, los caudales de la disolución y el disolvente que circulan por los capilares están comprendidos entre 0.001 ml/h y 10000 ml/h y el diámetro del chorro está comprendido entre 900 micras y 50 nanómetros.

5

12. Electrodo o microelectrodo obtenido por el procedimiento conforme las reivindicaciones anteriores que comprende como fase activa un material carbonoso nanoestructurado superporoso con cargas superficiales de entre 0,01 y 10 miligramos de fase activa por centímetro cuadrado de superficie electródica.

10

13. Uso del electrodo o microelectrodo conforme a la reivindicación 12 como dispositivo de almacenamiento de energía.

15

14. Uso del electrodo o microelectrodo conforme a la reivindicación 12 como sensores analíticos en dispositivos comerciales.

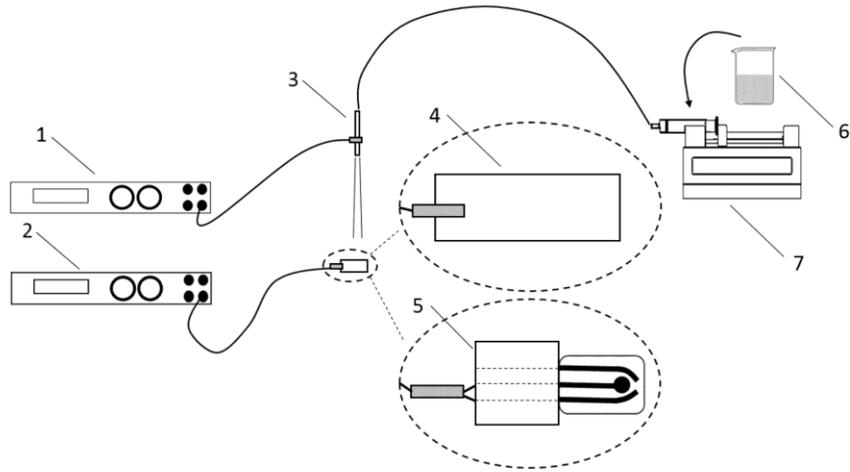


FIGURA 1

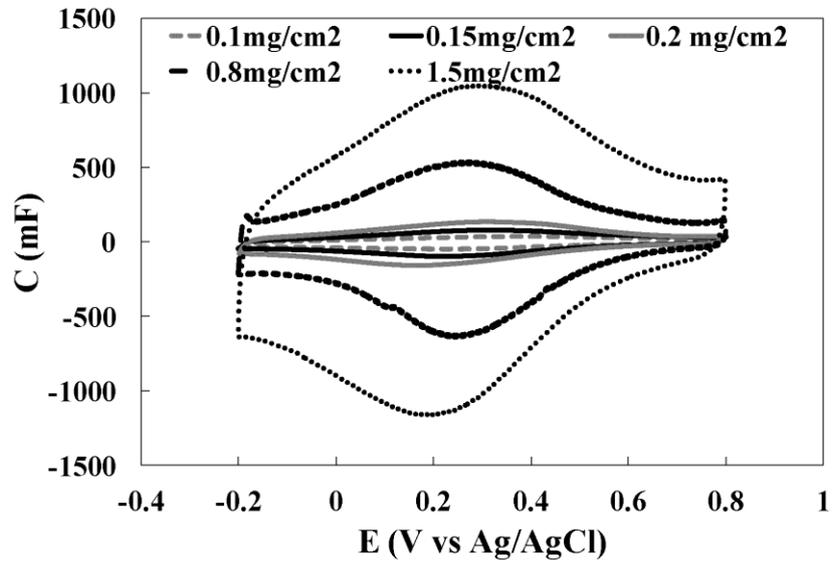


FIGURA 2

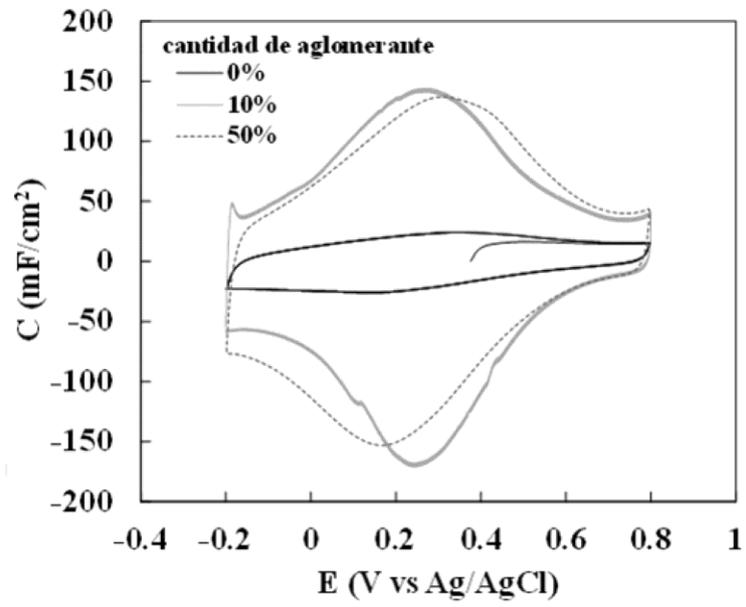


FIGURA 3

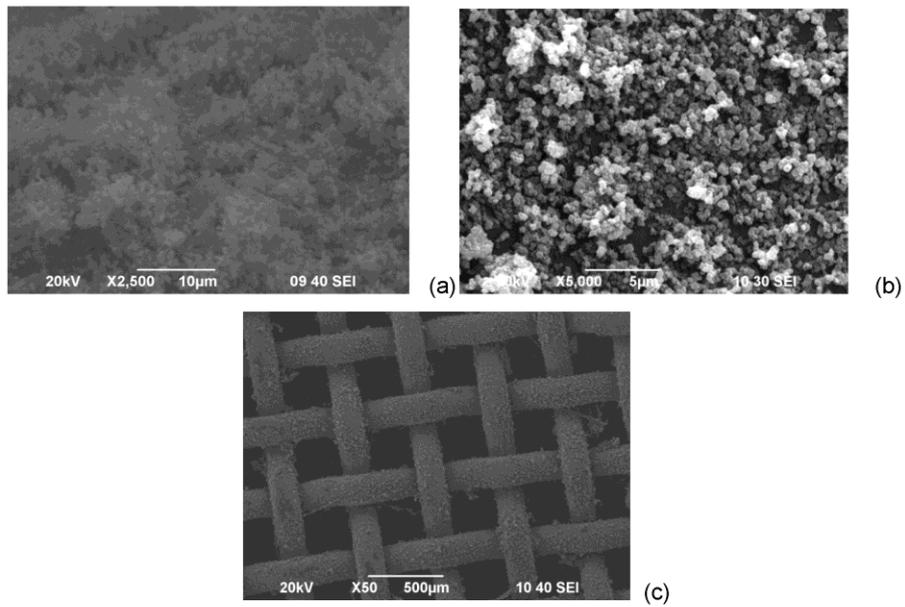


FIGURA 4

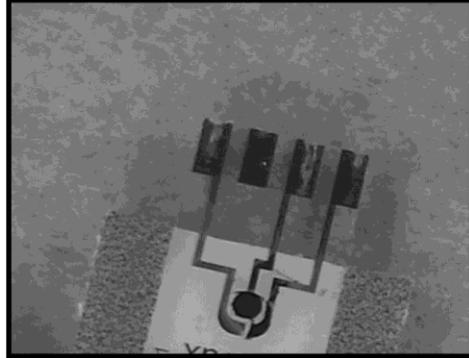


FIGURA 5



- ②① N.º solicitud: 201531008  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 10.07.2015  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **B82Y30/00** (2011.01)  
**B05B5/16** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤⑥ Documentos citados                                                                                                                                                                                                   | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Y         | KIM, J. H. et al. Fabrication and electrochemical properties of carbon nanotube film electrodes. Carbon, Vol. 44. No. 10, 15-03-2006, páginas 1963 - 1968. <DOI:10.1016/j.carbon.2006.02.002>                           | 1-14                       |
| Y         | KYOTANI, T. et al. Template synthesis of novel porous carbons using various types of zeolites. Carbon, Vol. 41, No. 7, 2003, páginas 1451 - 1459, <doi:10.1016/S0008-6223(03)00090-3>                                   | 1-14                       |
| Y         | HUAICHAO TANG et al. Electrospray-deposition of graphene electrodes: a simple technique to build high-performance supercapacitors. Nanoscale, Vol. 7, No. 20, 10-04-2015, páginas 9133 - 9139, <doi:10.1039/c5nr00465a> | 1-14                       |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
07.07.2016

Examinador  
A. Figuera González

Página  
1/5

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B82Y, B05B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, BIOSIS, COMPENDEX, EMBASE, INSPEC, MEDLINE, XPAIP, XPESP, XPI3E, XPIEE, Internet

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 07.07.2016

**Declaración**

|                                                 |                       |           |
|-------------------------------------------------|-----------------------|-----------|
| <b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>            | Reivindicaciones 1-14 | <b>SI</b> |
|                                                 | Reivindicaciones      | <b>NO</b> |
| <b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b> | Reivindicaciones      | <b>SI</b> |
|                                                 | Reivindicaciones 1-14 | <b>NO</b> |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación            | Fecha Publicación |
|-----------|------------------------------------------------|-------------------|
| D01       | KIM, J. H. et al. Carbón, Vol. 44. No. 10.     | 15-03-2006        |
| D02       | KYOTANI, T. et al. Carbón, Vol. 41, No. 7      | 2003              |
| D03       | HUAICHAO TANG et al. Nanoscale, Vol. 7, No. 20 | 10-04-2015        |

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

**REIVINDICACIÓN 1**

Se considera que el documento D01 es el documento del estado de la técnica más próximo al objeto de la reivindicación 1.

En el documento D01 se describe la fabricación y las propiedades electroquímicas de electrodos con una capa de nanotubos de carbono (CNT).

A continuación se reproduce en cursiva la reivindicación 1 indicándose entre paréntesis y subrayadas las expresiones utilizadas para designar los elementos correspondientes en D01.

*Procedimiento para la fabricación de electrodos o microelectrodos a partir de materiales carbonosos nanoestructurados superporosos mediante electroesprayado (En D01 se fabrican electrodos con una película de CNT por un procedimiento nuevo mediante electroesprayado, véase D01 resumen) que comprende las siguientes etapas:*

- a. *Disposición del electrodo o microelectrodo como colector de corriente.*  
(En D01 el sustrato se dispone como colector de corriente, véase D01, figura 1)
- b. *Preparación de la suspensión a electroesprayar del material carbonoso nanoestructurado y superporoso.* (En D01 el primer paso comprende la dispersión de los CNT en un medio acuoso. Véase D01, página 1964, apartado 2. Experimental).
- c. *Introducción de la suspensión en la jeringa y preparación del sistema.*
- d. *Depósito de la suspensión sobre el colector de corriente, mediante el electroesprayado.*  
(En D01 el segundo paso comprende el esprayado electrostático de la solución con los CNT sobre el sustrato mediante una unidad de alimentación que incluye una jeringa. Véase D01, página 1964, apartado 2. Experimental y figura 1).
- e. *Secado del electrodo o microelectrodo.*  
(En D01 se contempla un paso de secado (4) que puede tener lugar secuencialmente después del paso de deposición (3). Véase D01, página 1964, columna izquierda, último párrafo).

*Donde la suspensión comprende al menos un disolvente (En D01 el disolvente es agua tal y como se ha indicado al analizar la etapa b de la reivindicación 1) y un material carbonoso nanoestructurado superporoso (En D01 se utilizan CNT).*

La diferencia entre el procedimiento de D01 y el procedimiento objeto de la reivindicación 1 es que en D01 se emplean CNT, que son un tipo de material carbonoso nanoestructurado, pero no se menciona explícitamente el que el material empleado sea superporoso.

El efecto técnico que se produce es un condensador con mejores propiedades debido a la elevada área superficial accesible que mejora el mecanismo de almacenamiento de la energía basado en la separación de cargas en la interfaz material carbonoso/electrolito.

Así pues el problema técnico objetivo que se plantea es obtener un condensador con mejores propiedades partiendo de las enseñanzas de D01.

En D01 se explica que una elevada área superficial accesible es una propiedad deseable para un condensador electroquímico y se explica que su funcionamiento se basa en la separación de cargas en la interfaz material carbonoso/electrolito (véase D01, página 1963, apartado 1. Introducción)

Así pues, se considera que el experto en la materia, enfrentado al problema técnico objetivo mencionado, y sabiendo de acuerdo con D01 que son deseables materiales carbonosos con un área superficial elevada, hubiera buscado materiales con estas características y hubiera encontrado, entre otras alternativas posibles, los materiales carbonosos nanoestructurados porosos que se describen en D02 que tienen un área superficial elevada alcanzándose 3600m<sup>2</sup>/g, es decir materiales carbonosos nanoestructurados superporosos (véase D02, resumen y apartado 1. Introducción).

Por lo tanto, el experto en la materia, hubiera empleado en el procedimiento de D01 los materiales nanoestructurados superporosos descritos en D02 sin que se plantee aparentemente ningún problema técnico que sea necesario solucionar por tratarse de materiales superporosos y sin que se produzca ningún efecto técnico inesperado, llegando así de forma obvia a la solución reivindicada.

En conclusión, la reivindicación 1 carece de actividad inventiva frente a la combinación de los documentos D01 y D02, según se establece en el art. 8.1 de la Ley de Patentes 11/1986.

Por un razonamiento análogo la reivindicación 1 también carece de actividad inventiva frente a la combinación de las enseñanzas de los documentos D03 y D02.

### **REIVINDICACIONES 2 a 11**

A continuación se analizan las reivindicaciones dependientes 2 a 11:

Reiv. 2: El rango reivindicado para la cantidad de material carbonoso nanoestructurado incluido en la dispersión es muy amplio y no parece generar ningún efecto técnico inesperado ni corresponderse con la resolución de ningún problema técnico.

Reiv. 3: En el documento D03 se emplea como disolvente etanol.

Reiv. 4: La utilización de aditivos, como por ejemplo aglomerantes se menciona en el documento D01 (véase apartado 1. Introduction)

Reiv.5: El intervalo reivindicado es un intervalo muy amplio que no parece generar con ningún efecto técnico inesperado ni corresponderse con la resolución de ningún problema técnico.

Reiv. 6 y 7: Se trata de aglomerantes y promotores de la conductividad que se consideran del conocimiento general común.

Reiv. 8: En D01 se emplean nanotubos de carbono y en D03 se emplea grafeno.

Reiv. 9: En D02 se emplea la técnica de nanomoldeo para obtener un material carbonoso nanoestructurado.

Reiv. 10: en D01 se emplea un substrato metálico como colector de corriente.

Reiv. 11: en D01 la distancia entre el extremo del capilar interior y el colector de corriente es de 2 a 10 cm, la diferencia de potencial aplicado entre ambos electrodos varía entre 6 y 20kV y el caudal está comprendido entre 1 y 10ml/h. No se menciona el diámetro del chorro, pero el intervalo reivindicado es un intervalo muy amplio que no parece corresponderse a la resolución de ningún problema técnico específico ni producir ningún efecto técnico inesperado.

Así pues las características técnicas adicionales de las reivindicaciones 2 a 11 se consideran obvias para el experto en la materia bien porque se corresponden a la selección de rangos muy amplios aparentemente arbitrarios, bien porque ya han sido divulgadas en los documentos D01, D02 o D03, o bien porque forman parte del conocimiento general común.

En conclusión, las reivindicaciones 2 a 11 que dependen de reivindicaciones anteriores que no tienen actividad inventiva, tampoco tienen actividad inventiva.

### **REIVINDICACIÓN 12**

El electrodo se caracteriza por haber sido fabricado de acuerdo con un procedimiento que no tienen actividad inventiva y el rango reivindicado para las cargas superficiales es muy amplio y no parece generar ningún efecto técnico inesperado ni corresponder a la resolución de ningún problema técnico.

Por ello se considera que la reivindicación 12 carece de actividad inventiva.

### **REIVINDICACIONES 13 y 14**

En D01 se menciona el uso de los electrodos fabricados como condensadores para el uso en dispositivos de almacenamiento de energía (p. 1963) y para sensores químicos (p. 1967).

Así pues las reivindicaciones 13 y 14 se refieren a diferentes usos conocidos de un dispositivo que no tiene actividad inventiva y por lo tanto tampoco tienen actividad inventiva.