

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 092**

51 Int. Cl.:

| | |
|-------------------|-----------|
| C08J 3/00 | (2006.01) |
| C08J 3/20 | (2006.01) |
| C08J 3/22 | (2006.01) |
| C08K 3/02 | (2006.01) |
| C08K 3/04 | (2006.01) |
| C08L 79/02 | (2006.01) |
| H01L 51/30 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.03.2005 PCT/EP2005/002889**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2005 WO05090446**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2005 E 05716186 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 1730215**

54 Título: **Composiciones que comprenden un polímero conductivo en forma coloidal y carbono**

30 Prioridad:

18.03.2004 DE 102004013634
19.03.2004 DE 102004014021
29.04.2004 US 566954 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.12.2017

73 Titular/es:

ENTHONE GMBH (50.0%)
Elisabeth-Selbert-Strasse 4
40764 Langenfeld, DE y
NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

WESSLING, BERNHARD;
FURUSHO, HITOSHI;
MITSUNOBU MATSUMURA y
ISAJI, TADAYUKI

74 Agente/Representante:

URIZAR LEYBA, José Antonio

ES 2 647 092 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).

DESCRIPCION

Composiciones que comprenden un polímero conductor en forma coloidal y carbono

[Campo técnico al que pertenece la invención]

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a materiales conductivos que comprenden (intrínsecamente) polímeros conductivos y negro de carbono, métodos para su fabricación y uso en condensadores eléctricos de doble capa de alta capacidad que se utilizaran en distintos aparatos electrónicos, fuentes de alimentación y similares.

[Estado de la técnica anterior]

10 **[0002]** Los materiales conductivos son conocidos y se utilizan de muy diferentes formas y aplicaciones. Los materiales conductivos a base de carbono que están disponibles, tienen diferentes morfologías físicas y químicas, y también distintas formas y composiciones. El carbono puro o casi puro está disponible en forma de negro de carbono (que también contiene impurezas principalmente a base de oxígeno), grafito (C puro), nanotubos de carbono y fullerenos y similares. Otro grupo de materiales conductivos son los polímeros (intrínsecamente) conductivos los cuales han encontrado algunas primeras aplicaciones.

15 **[0003]** Estos dos grupos de materiales conductivos tienen al menos una propiedad en común, la conductividad. Otras propiedades pueden ser exclusivas de uno u otro grupo de materiales, o pueden variar ampliamente dentro del grupo respectivo. Por ejemplo, la partícula del grafito tiene un tamaño dentro del intervalo de muchas micras a muchas decenas de micras, mientras que el tamaño de la partícula del fullereno está en el intervalo de los angstroms. Las superficies específicas de los nanotubos de carbono y de negro de carbono, exhiben valores altos de hasta aproximadamente 1000 m²/g, mientras que las de grafito se sitúan en el intervalo de unos pocos m²/g. La polianilina, uno de los polímeros conductivos representativos, se caracteriza por tener una química redox rica, el PEDOT (polietilendioxitioxitrofen) también llamado PEDT, tiene una química redox moderada o reproducible de forma pobre, mientras que el grafito o el negro de carbono muestran una química redox no reversible.

25 **[0004]** Hace tiempo que se ha probado la combinación de polímeros conductivos tales como la polianilina, el polietilendioxitrofen, los polipirroles o sus derivados, con materiales carbonáceos (negro de carbono, grafito, nanotubos de carbono y fullerenos). Aunque las mezclas simples de dichos materiales no ofrecen ninguna ventaja significativa o reproducible, y por lo tanto no encontraron ninguna aplicación comercial o tecnológica, los procesos químicos para la combinación de polímeros conductivos y negro de carbono o los polímeros conductivos y los nanotubos de carbono han sido ampliamente estudiados. Por ejemplo, la empresa Eeonyx ha ofrecido negro de carbono sobre cuya superficie ha polimerizado la polianilina como producto de desarrollo en el mercado ("Eeonomer"), cf. G. Du, A. Epstein, K. Reimer, presentado en Marzo 1996 en la Reunión de la "American Physical Sociedad", Sesión M23, presentación M 23.09. El proveedor de productos químicos de laboratorio Aldrich incluyó en su catálogo publicitario dicha mezcla que era producida de manera química. Sin embargo, tal tipo de producto no ofrecía ventajas interesantes.

35 **[0005]** Una de las áreas en donde las mezclas de negro de carbono/polianilina pudieran ofrecer una interesante ventaja tecnológica, sería la de los llamados "supercondensadores", a menudo también llamados "de doble capa" o "condensadores redox". Este área contiene el mayor número de publicaciones en las que se haya mezclado carbono y polímeros conductivos o se hayan provisto en forma de una mezcla.

40 **[0006]** Con este propósito, han sido dos los procedimientos de mezcla que se han utilizado principalmente:

- La mezcla simple de polvo de negro de carbono y polianilina que es llevada a cabo durante un día de molienda de bolas (patente de EE. UU. -Publicación de la solicitud No. 2002/0114128), o por otros modos tal y como lo reveló en el diario de "Journal of Power Sources" 11,2003,185-190, y el diario "Journal of Electrochemical Society" 148,10,2001, A1130-A1134, en donde se empleaba un derivado de polianilina o politiofen mezclado con polvos de negro de carbono. Sin embargo no se llegaba a revelar los medios específicos de la mezcla.
- La polimerización química o electroquímica de diferentes polímeros conductivos sobre la superficie de negro de carbono.

50 **[0007]** El último método ha sido investigado ampliamente en la literatura científica y de patentes. La publicación de la solicitud de Patente Europea EP 1 329 918 informaba de un compuesto de electrodo negativo a base de carbono y polianilina o polipirrol en donde el polímero conductor era polimerizado electroquímicamente. El electrodo positivo estaba hecho de plomo. El contenido de polímero conductor se encontró era óptimo a un 10-15% en peso. El condensador fabricado utilizando este material comprendía una combinación de electrodos que

incluía un electrodo positivo no polarizable y un electrodo negativo polarizable en donde el electrodo positivo no polarizable estaba hecho de plomo

[0008] La solicitud de patente estadounidense 2002/0089807 revela un polímero intrínsecamente conductivo polimerizado directamente sobre material de negro de carbono altamente poroso, por medios químicos o electroquímicos. La polimerización electroquímica de polianilina en un aerogel de carbono generado a partir de poliácridonitrilo se reveló en el diario de electroquímica aplicada "Journal of Applied Electrochemistry" 33, 465-473, 2003. Este proceso es comparable a la polimerización electroquímica de la polianilina sobre carbono poroso activo que fue revelado en el Diario "Journal of Power Sources" 117, 273-282, 2003 y 10, Carbono 41, 2865-2871, 2003. Los autores del acta de la conferencia de ANTEC' 98, Vol. 2, 1197ff, 1998, reportaban la polimerización del polietilendioxietilendioxietiofeno sobre áreas de películas de carbono de alta superficie sobre un soporte colector de corriente de platino. En la misma publicación se informaba del revestimiento de polianilina a partir de soluciones de hexafluoro-isopropanol sobre el mismo tipo de películas de carbono.

[0009] El Acta de Electroquímica Vol. 41, No. 1, 21-26, 1996 revela varios supercondensadores redox en simetría o con n formas simétricas de configuración del electrodo en donde se utilizaron varios polímeros conductivos como el polipirrol o los derivados del polietileno los cuales se polimerizaron sobre el sustrato, en un procedimiento comparable al utilizado en patente US 5.527.640, 1996, de EE.UU. en donde derivados del politiofeno se polimerizaron sobre sustratos de carbono por medios electroquímicos.

[0010] Como se ha explicado anteriormente, las mezclas de polímero conductivo/negro de carbono se han solido preparar para ser utilizadas en los denominados "supercondensadores". A estos condensadores se les suele llamar también "condensadores de doble capa", "electroquímicos" o "condensadores de doble capa eléctricos" o "condensadores redox" así como a veces también "condensadores de pseudo-capacidad".

[0011] Convencionalmente, el condensador de doble capa es un dispositivo de energía en el que dos electrodos - (en donde al menos uno de los cuales se obtiene revistiendo una placa colectora con un material carbonáceo poroso que tiene una área de superficie específica alta, entre 100 y 1000 m²/g y superior a la placa colectora), - se colocan opuestos entre si posicionando un separador entre ellos. Los electrodos se someten a una tensión en presencia de una solución electrolítica, para generar una doble capa eléctrica en al menos uno de los electrodos desde donde se puede extraer la energía. La estructura de un tipo de condensador de doble capa que utiliza material carbonáceo poroso como material de electrodo, se revela en la patente estadounidense US 5.150.283, donde según indica la especificación y en los dibujos, está caracterizado por un tipo de par de electrodos eléctricos de doble capa (cada uno de los cuales comprende un electrodo polarizable unido a una placa colectora) enrollados que se introducen en un contenedor, y un tipo de botón con un par de electrodos eléctricos de doble capa laminados.

[0012] El tipo de unión está configurada tal que un cable conductivo que emite energía al exterior unido a un cable de placa colectora compuesta por ejemplo, por una lámina de aluminio grabada de 20 a 50 mm de grosor. La lámina de aluminio está recubierta de una pasta compuesta por una mezcla en polvo que se prepara añadiendo y mezclando polvo de carbono activo con un aglutinante y un agente conductivo deseados, para formar una capa conductiva. En la capa conductiva se forma un electrodo polarizable compuesto de una capa de carbono activo que consiste principalmente en carbono activo, para así obtener un electrodo eléctrico de doble capa, y se colocan un par de electrodos eléctricos de doble capa de este tipo uno frente al otro con un separador colocado entre ellos y enrollados.

[0013] Alternativamente, los electrodos de doble capa eléctricos se ensamblan por medio de un método por el cual, los electrodos polarizables compuestos de capas de carbono activo y el separador están suficientemente impregnados con una solución electrolítica que contiene un electrolito disuelto bajo vacío. Los electrodos y el separador se introducen en una carcasa de aluminio o similar, y se sella una porción abierta de la caja de aluminio por medio de un embalaje. Este ensamblaje es de tipo cilíndrico.

[0014] Por otra parte, el tipo de botón tiene una estructura en la que se ha formado un electrodo polarizable compuesto de una capa de carbono activo sobre una lámina en forma de disco de un metal de válvula para obtener un electrodo eléctrico de doble capa. Un par dichos de electrodos eléctricos de doble capa se coloca opuesto entre sí y entre ambos un separador aislante. Este ensamblaje se aloja en un contenedor metálico compuesto por dos miembros. Los dos electrodos de doble cara eléctricos tienen sus hojas en forma de disco (o láminas) de metal de válvula unidas respectivamente a las caras interiores de una parte inferior y una parte de cubierta superior del contenedor metálico, la parte inferior y la parte de cubierta superior están unidas entre sí mientras son selladas herméticamente con un empaque de anillo aislante en una parte del borde circunferencial del mismo, y el interior del contenedor se llena con una solución electrolítica no acuosa la cual se suministra de manera que sea suficiente para que penetre en la doble capa eléctrica de electrodos y el separador. Como solución electrolítica no acuosa se utiliza, por ejemplo, una solución que se prepara añadiendo tetrafluoroborato de tetraetilammonio al carbonato de propileno.

[0015] Existen muchas otras configuraciones de condensadores de doble capa o condensadores redox en uso (a menudo llamados "supercapacitores") que no se van a describir aquí en detalle.

[0016] Se ha propuesto un condensador electroquímico de alta capacidad en el que se utilizan como materiales de electrodos sustancias inorgánicas electroquímicamente activas o polímeros orgánicos (intrínsecamente) conductivos en combinación con o en lugar del material carbonáceo poroso que se menciona más arriba y en donde el almacenamiento de energía eléctrica basado en la formación de capas dobles eléctricas, se utiliza de igual manera que en el condensador de doble capa eléctrico ordinario que usa el material carbonáceo poroso mencionado anteriormente y, simultáneamente, se utiliza el almacenamiento de energía eléctrica basado en el potencial de reducción oxidación inherente a las reacciones de oxidación-reducción en ambos electrodos para así alcanzar una alta capacidad.

[0017] Por ejemplo, tras su evaluación, el condensador electroquímico que utiliza óxido de rutenio como una sustancia activa de electrodo (Cartas de física "Physics Letters", 26A, p. 209 (1968)) resultó ser el que tiene el mayor rendimiento de los condensadores electroquímicos que utilizan un óxido inorgánico conocido en la actualidad, y se ha confirmado que tiene una densidad de energía de 8,3 Wh/kg y una densidad de salida de 30 kW/kg.

[0018] En los últimos años, se han analizado condensadores que utilizan otros sistemas de mezcla de óxido inorgánico como material de electrodo (J. fuentes de energía, "J. Power Sources" vol. I 29, p.355 (1990)).

[0019] Además, en los últimos años han sido estudiados activamente los condensadores electroquímicos que utilizan como material de electrodo polímeros (intrínsecamente) conductivos utilizando la característica de oxidación-reducción de una sustancia orgánica del sistema π -conjugado, distinta de los óxidos metálicos inorgánicos antes mencionados.

[0020] Los condensadores electroquímicos que utilizan los polímeros conductivos han sido analizados en muchos institutos de investigación, los que han informado de sus características. Por ejemplo, el uso de polipirrol como material de electrodo confiere una capacidad de 0,86 C/g y una densidad energética de 11 Wh/kg; la utilización de una mezcla de polipirrol y politiofeno da una capacidad de 120 C/g y una densidad de energía de 27 Wh/kg; y el uso de poli-3-(4-fluorofenil) tiofeno da una capacidad de 52 C/g y una densidad de energía de 39 Wh/kg (J. Fuentes de energía, "J. Power Sources" vol. I 47, p.89 (1994)).

[0021] Excepto en los anteriores, el tipo de intercalación en un condensador de alta capacidad utiliza generalmente una estructura de capas (TiS₂, MoS₂, CoO₂, V₆O₁₃) como material de electrodo. En este caso, el dispositivo se ensambla con muchos electrodos asimétricos (traducciones Japonesas de la PCT de las patentes números 2002-525864,2002-542582).

[0022] Además, en algunos casos, los materiales compuestos preparados a partir de los distintos materiales de electrodos mencionados anteriormente, han sido evaluados con el fin de conseguir capacidades mucho más altas, si se comparan con los condensadores convencionales que sólo utilizan el material carbonáceo poroso como material del electrodo.

[0023] El documento de patente US/2004/0021131 A1 se refiere a la impresión de películas de polímeros orgánicos eléctricamente conductivos (o conductivos de electricidad) con aditivos, para mejorar la adherencia y resolución de la película impresa, al mismo tiempo que retiene una conductividad eléctrica adecuada. Los aditivos utilizados son ácidos plastificantes. De manera opcional, las composiciones pueden incorporar además cierta cantidad de conductivos altamente aciculares como los nanotubos de carbono para conseguir mejorar la conductividad.

[0024] El documento de patente WO 02/074534 A se refiere a hojas o películas multicapa para aplicaciones de embalajes que requieren un termoplástico que pueda disipar una carga electrostática. La capa central de la estructura multicapa es un material conductivo que puede constar de un relleno conductivo como los polvos de negro de carbono y fibras de carbono mezclados con una matriz no conductivo de polímero.

[0025] El documento de patente WO89/02155 describe los polímeros intrínsecamente conductivos en forma de un sólido con capacidad de dispersión de partículas primarias con una superficie específica según BET de > 15 m²/g y un diámetro medio inferior a 500 nm., en donde preferiblemente no más del 20% de los áridos con un tamaño medio > 1 mm están presentes en el rango de tamaño de partícula > 500 nm.

[0026] El documento de patente US 4959180 A describe composiciones procesables de polímero látex electroconductor, incluyendo partículas coloidales de las composiciones de un monómero oxidado aromático, polimerizado y sustituido por amino, una cantidad efectiva estabilizadora de un monómero aromático de un copolímero aleatorio que contiene variedades del tipo amino benceno como componentes constituyentes de cadena lateral y aniones dopantes.

[0027] Los documentos de patentes WO2004/029133 y WO 2004/029128 se refieren a la formación de películas a partir de composiciones que contienen dispersiones acuosas de polianilina y ácidos poliméricos formadores

de coloides en combinación con nanotubos de carbono en aplicaciones como drenajes, electrodos de fuente, o electrodos de compuerta en transistores de efecto de campo de película delgada.

[Problemas a resolver por la invención]

5

[0028] A pesar de la intensa investigación, no existen mezclas de polímeros conductivos (intrínsecamente) y negro de carbono de uso en la industria. Las razones las podemos encontrar principalmente en la pobre homogeneidad de la mezcla a escala nanoscópica y la baja reproducibilidad de las propiedades debidas a los procesos de fabricación utilizados (como son descritos anteriormente).

10

[0029] Por otra parte, los condensadores eléctricos convencionales de doble capacitados que se han citado y que utilizan un material poroso carbonáceo para los electrodos polarizables tienen limitada capacidad, aunque tienen una buena característica al tener una carga descarga rápida. Por ejemplo, como se describe en la patente japonesa publicada y por tanto abierta al público No. 2003-338437, el condensador que utiliza carbono activo (área de superficie: 650 m²/g) obtenido por activación de un material carbonáceo poroso tiene una capacidad electrostática de 18,3 F/g, la cual es inferior a la de los condensadores electroquímicos.

15

[0030] En cuanto a la relación entre la capacidad electrostática y el área de superficie específica del material poroso carbonáceo se obtiene una capacidad electrostática de aproximadamente 22 F/cc cuando la superficie específica está en el intervalo de 1500 a 2600 m²/g, pero cuando la superficie específica es superior a ese intervalo, la capacidad ya no aumenta más sino que tiende a disminuir ("Condensadores eléctricos de doble capa y sistemas de almacenamiento de energía eléctrica", The Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd., p. 9).

20

[0031] Aparte de lo anterior, otros ejemplos de un material de electrodo que utiliza un material carbonáceo poroso se divulgan en la patente japonesa publicada abierta al público Nos. 2003-217982, 2003-81624, 2002-373835, y los similares pero donde cada uno de los ejemplos reportan una capacidad inferior si se compara con los condensadores electroquímicos, lo que es especialmente importante para su uso en automóviles y similares.

25

[0032] Además, cuando sólo se utiliza el material carbonáceo poroso para los electrodos, se debe añadir necesariamente al aglutinante, acetileno negro o similar para conseguir mejorar la conductividad, pero incluso añadiéndolo, la resistencia de la interfaz es muy alta, lo que constituye un problema serio.

30

[0033] Por otra parte, hay condensadores electroquímicos que utilizan un óxido metálico conductivo como se describe anteriormente. Aunque tales condensadores electroquímicos tienen capacidades muy altas en comparación con los casos en los que se utiliza el material carbonáceo poroso mencionado anteriormente, los condensadores electroquímicos tienen desventaja en relación a su coste de producción, ya que el metal del óxido metálico generalmente pertenece al grupo de metales nobles. Por ejemplo, los condensadores de pseudo-capacidad que utilizan una fina película de óxido de rutenio u óxido de indio como material de electrodo consiguen una capacidad electrostática de 160 F/cc en sistema acuoso, según se informó en el 5º Seminario Internacional sobre Condensadores de Doble Capa y Similares, dispositivo de Almacenamiento de Energía s de Florida, EE. UU., en 1995.

35

[0034] Además, los condensadores electroquímicos que utilizan un material polímero conductivo como material de electrodo, generalmente muestran una capacidad mucho mayor en comparación con los condensadores que utilizan los materiales carbonáceos porosos mencionados anteriormente, pero sus características pueden variar dependiendo del método de formación de los electrodos. Por ejemplo, cuando el polímero conductivo se deposita en placas colectoras mediante un método de polimerización electrolítica como se describe en la Patente Japonés publicada -abierta al público Nos. Hei 6-104141 y Hei 6-104142, el condensador tiene una capacidad de 3.7 F y una resistencia interna de 13.9 Ω, y la formación de electrodos por el método de polimerización electrolítica implica generalmente un problema grave en cuanto a su productividad.

45

[0035] Por lo tanto, han sido muchas las propuestas hechas para utilizar combinaciones de materiales carbonáceos (principalmente carbono negro) y polímeros intrínsecamente conductivos. Como se ha descrito anteriormente, sólo se han utilizado dos métodos para preparar tales combinaciones - un método que mezcla polvos en seco (por molienda esférica y similar) y la polimerización del polímero conductivo en presencia de negro de carbono.

50

[0036] El método que sintetiza un polímero conductivo mediante polimerización de oxidación química y que prepara un material compuesto a partir de polímero conductivo y otro material inorgánico conductivo es una tecnología para la formación de electrodos que parece relativamente simple y muchos ejemplos de esta tecnología han sido publicados en los últimos años y por tanto puestos a disposición del público. Sin embargo, su reproducibilidad es deficiente y, por lo tanto, no se utilizan en la práctica. Además, los problemas que se plantean cuando se trata de ampliar y desarrollar un proceso reproducible son enormes.

55

[0037] Por ejemplo, la patente japonesa publicada accesible al público No. 2002-265598 revela el uso de un material compuesto formado por un oligómero conductivo orgánico y un material inorgánico como material de electrodo. En este caso, sin embargo, no se espera que el oligómero conductivo orgánico tenga una conductividad elevada, por lo que el material inorgánico debe tener una conductividad muy alta para reducir la resistencia interna.

[0038] Además, por ser un caso similar que utiliza un material polímero conductivo, un método de polimerizar el polímero conductivo en un material carbonáceo poroso (Patente Japonesa publicada y abierta No. 2001-210557) no puede producir un polímero conductivo con una alta conductividad sino que implique un aumento de la resistencia interna del condensador.

[0039] Como se ha descrito anteriormente, se conocen hasta el momento gran número de ejemplos de condensadores que utilizan un polímero conductivo electroquímicamente activo u óxido inorgánico. Sin embargo, el uso del material inorgánico conlleva un problema de costes de producción, mientras que el uso del polímero conductivo conlleva dificultades en el control de la conductividad, en el control del tamaño de las partículas y la reproducibilidad, todo lo cual significa que los condensadores no pueden mostrar un rendimiento suficiente.

[0040] Por lo tanto, es objeto de esta invención crear una combinación de negro de carbono / polímero conductivo que pueda fabricarse de manera reproducible y que muestre valores de rendimiento superiores, especialmente en la fabricación de supercondensadores.

[Descripción detallada de la invención]

[0041] Lo más sorprendente es que se trata de una mezcla de polímeros (intrínsecamente) conductivos con materiales de carbono como el negro de carbono, el grafito, los nanotubos de carbono o los fullerenos, que puede fabricarse reproduciblemente si se proporcionan los polímeros conductivos en forma coloidal y la forma coloidal del polímero conductivo se mezcla con el material de carbono.

[0042] Así, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a las composiciones de la reivindicación 1.

[0043] En un segundo aspecto, la presente invención se refiere al método de la reivindicación 10.

[0044] En un tercer aspecto, la presente invención se refiere al material compuesto de la reivindicación 13.

[0045] En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere al artículo eléctrico o electrónico de reivindicación 15.

[0046] Las realizaciones preferentes de la presente invención se revelan en las reivindicaciones dependientes.

[0047] El negro de carbono también puede comprender otros elementos como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre. Por ejemplo, el negro de carbono puede contener 0,3-1,3 % H, 0,1-0,7 % N y 0-0,7 % S. Dependiendo del modo de fabricación, el contenido de oxígeno del negro de carbono puede alcanzar del 0 al 1,5 % para los hornos y los tipos de negros de carbono térmicos, hasta el 5 % para el gas y el tipo de canal de negros de carbono, y hasta un 15% para negros de carbono post-tratados con oxígeno. Además, los aromas condensados pueden estar presentes en las superficies del material.

[0048] El término "polímeros (intrínsecamente) conductivos" (PIC) se refiere a los polímeros orgánicos que tienen π -sistemas de electrón (poli) conjugados (por ejemplo, dobles enlaces, anillos aromáticos o heteroaromáticos o enlaces triples). Pueden existir en diferentes estados, cada uno descrito con fórmulas empíricas distintas, que generalmente se pueden convertir esencialmente y reversiblemente de uno a otro mediante reacciones (electro) químicas tales como oxidación, de reducción, de reacción ácida/alcalina o de complejación. A estas reacciones también se las conocen ocasionalmente en la literatura como reacciones de "dopaje" o de "compensación", o pueden ser considerados de "carga" y de "descarga" en analogía con los procesos electroquímicos de las baterías. Al menos uno de los posibles estados es un conductivo de electricidad muy bueno, por ejemplo, tiene una conductividad superior a 1 S/cm (en estado puro), por lo que se puede hablar de polímeros intrínsecamente conductivos. A estas formas de PIC se las considera generalmente, como sales polirradicales catiónicas o aniónicas. Una buena visión de conjunto de los polímeros (intrínsecamente) conductivos sintetizados hasta la fecha con una estructura química adecuada para el presente objetivo, puede encontrarse en síntesis de metales "Synthetic Metals", números 17,18 y 19 (1987), y en Synthetic Metals (en la prensa), Actas del ICSM" 88 de (Santa Fe).

[0049] La naturaleza química de los polímeros conductivos de la invención no está particularmente limitada, y ejemplos del mismo incluyen la polianilina, los derivados de la polianilina, el politiofeno, los derivados del politiofeno, el polipirrol y los derivados del polipirrol, politianafteno y los derivados de politianafteno, poliparafenileno, derivados de poliparafenileno, poliacetileno, derivados de poliactelileno, polidiaceltileno, derivados de polidiaceltileno, poliparafenileno-vinileno, derivados de poliparafenileno-vinileno, polinaftaleno y derivados de polinaftaleno, poliiisotianafteno (PITN), poli-heteroarilenvinileno (ParV) en donde el grupo

heteroarileno puede ser, por ejemplo, tiofeno, furano o pirrol, polifenilensulfuro (PPS), poliperinaftaleno (PPN), polifitalocianina (PPhc), etc., y sus derivados (formados por ejemplo de monómeros sustituidos por cadenas laterales o grupos laterales), sus copolímeros y sus compuestos físicos. El método para la polimerización de los polímeros conductivos no está particularmente limitado, y los métodos utilizables incluyen la polimerización por oxidación electrolítica, polimerización por oxidación química y polimerización catalítica. El polímero obtenido por la polimerización como ya se mencionó, es neutral y no es conductivo per se. Por lo tanto, el polímero se somete a p-dopage ó n-dopage para su transformación en un polímero conductivo. La sustancia utilizada para el dopaje no está limitada particularmente; generalmente, se utiliza una sustancia capaz de aceptar un par de electrones, como un ácido Lewis. Los ejemplos incluyen ácido hidroclorohídrico, ácido sulfúrico, derivados de ácido sulfónico orgánico como el ácido parasulfónico, ácido poliestirenosulfónico, ácido alquilbencenosulfónico, ácido camforsulfónico, ácido alquilosulfónico, ácido alcalisulfónico, ácido sulfosalicílico, etc., cloruro férrico, cloruro de cobre, y sulfato de hierro .

[0050] En la práctica de la presente invención, la forma en que se proporciona el material negro de carbono no es un tema crucial. La forma coloidal del polímero conductivo puede mezclarse con el negro de carbono suministrado en forma de polvo (seco o húmedo), en forma de una película porosa o de compuesto o también en forma de una formulación coloidal. El negro de carbono puede haber sido previamente tratado (p. ej. en molino de bolas), haber sido dispersado de forma previa en agua, en disolvente orgánico u en otro medio o puede estar conformado en forma de fibras, nanofibras, películas o de formas porosas o membranas. La forma coloidal del polímero conductivo puede añadirse al negro de carbono o viceversa.

[0051] Por ejemplo, el negro de carbono puede añadirse a una dispersión coloidal del polímero conductivo. También alternativamente, la dispersión polimérica conductiva se puede añadir al negro de carbono recubriendo la dispersión coloidal del polímero conductivo con un sustrato negro de carbono.

[0052] La forma coloidal del polímero conductivo puede fabricarse de muchas maneras las cuales básicamente son ya estado de la técnica. Véase, por ejemplo, EP-A-0 329 768 y la solicitud de patente alemana nº 10 2004 003 784. Según la presente invención, se considera que las partículas de polímero de tamaño inferior a 500 milímetros son coloidales. El tamaño de las partículas se puede determinar con microscopía electrónica de barrido o de transmisión, o utilizando el láser de tecnología Doppler. Otro método de fabricación del polímero es su polimerización en presencia de agentes tensioactivos superficiales, de modo que el polímero resultante permanece en forma coloidal en el medio de reacción. Para el uso posterior como dispersión coloidal se purificará la dispersión mediante intercambio iónico y/o filtración por membrana.

[0053] Los métodos alternativos son procedimientos mediante los cuales el polímero conductivo se polimeriza y se neutraliza (queda compensado) a la forma no conductiva y se mezcla con disolventes que dan como resultado una fina dispersión coloidal (a menudo considerada "solución"). Esta dispersión coloidal de la forma no conductiva del polímero conductivo se puede mezclar con el negro de carbono y la mezcla resultante puede volverse conductiva añadiendo materiales apropiados ("dopantes") como ácidos Broenstedt, ácidos de Lewis u oxidantes (como yodo, FeCl₃ u otros).

[0054] Otra manera preferida es polimerizar el polímero conductivo de modo que este precipite desde el medio de reacción, puede ser filtrado, lavado y posteriormente dispersado. Esta forma de polimerización se describe en EP-B-0 329 768. Los polímeros obtenidos por este proceso están disponibles comercialmente de Ormecon GmbH, Alemania. Ver en particular el Ejemplo 1 y la descripción en la página 8, líneas 7-22 de EP-B-0 329 768.

[0055] La forma más preferida es utilizar dispersiones de polímeros conductivos fabricados como se describe en la patente alemana solicitud No. 10 2004 003 784, presentada el 23 de enero de 2004. Véase, en particular, la reivindicación 6 y los ejemplos 1 a 8 presentes en la misma. El proceso descrito en la solicitud de patente alemana No. 10 2004 003 784 permite preparar polímeros conductivos coloidales cuya conductividad es superior a 100 S/cm, lo cual es ventajoso en muchas aplicaciones. En el proceso, el polímero conductivo se polimeriza por primera vez según el método de polimerización de EP-B-0 329 768, de manera que las partículas primarias tienen un diámetro inferior a 500 nm y el polvo resultante es dispersable. Según una realización, este polvo se dispersa después en un primer paso de dispersión seguido de un paso de acondicionamiento y un segundo paso de dispersión. Finalmente, la dispersión se formula de manera que la dispersión coloidal cumpla estos requisitos siguientes de procesamiento y aplicaciones (viscosidad, estabilidad, tiempo, temperatura de secado y otros). Las técnicas de dispersión que son adecuadas se describen en la solicitud de la patente alemana No. 10 2004 003 784 la cual incluye, por ejemplo, el uso de un molino de bolas ordinario, un molino planetario de bolas, un homogeneizador o un aparato de dispersión ultrasónico.

[0056] El polímero conductivo puede mezclarse con el negro de carbono después del segundo paso de dispersión (que normalmente da lugar a una pasta muy viscosa) o después del paso final de formulación (que suele dar lugar a un líquido menos viscoso).

[0057] El negro de carbono tiende a aglomerarse y generalmente no queda impregnado fácilmente de líquidos o dispersiones coloidales.

[0058] Al ser ventajoso para el uso posterior de las mezclas de polímero conductivo/negro de carbono, la superficie del negro de carbono debe ser accesible para el polímero conductivo coloidal. Por lo tanto, es preferible proporcionar el negro de carbono en forma de estructuras muy porosas, polvos finos o dispersiones coloidales. Si se utilizan polvos secos, es preferible tratar previamente estos polvos, por ejemplo por molienda de bolas. La molienda de bolas se puede realizar en molinos planetarios o en molinos de bolas satelitales.

[0059] Los materiales a base de carbono también se pueden dispersar en presencia de la dispersión coloidal del polímero conductivo, por ejemplo en molinos de bolas.

[0060] También es preferible fabricar una dispersión del negro de carbono en agua o disolventes orgánicos (utilizando o no agentes tensioactivos y otros materiales). Tal dispersión se puede hacer en molinos de bolas, molinos de perlas, aparatos de dispersión ultrasónica, molinos de 2 o 3 rodillos u otras máquinas de dispersión existentes en el estado de la técnica.

[0061] Para alcanzar un estado de alta dispersión, el proceso de dispersión puede llevarse a cabo mediante un molino de bolas ordinario, molino de bolas planetario, un homogeneizador o un aparato de dispersión ultrasónico. Cuando se utiliza el molino de bolas planetario, es preferible que la agitación se lleve a cabo durante al menos 30 minutos. Si se agita durante mucho tiempo pueden producirse problemas de procesamiento como el aumento de temperatura del disolvente. Por lo tanto, en caso de agitación durante más de 1 hora es necesario enfriarlo.

[0062] Es preferible producir una pasta del negro de carbono que pueda mezclarse con el polímero conductivo coloidal sin, antes, durante o después de la dilución y formulación posterior.

[0063] La relación entre el carbono y el polímero conductivo puede variar ampliamente. Por ejemplo, la relación de ponderación del polímero conductivo con el carbono puede variar de 1:50 a 50:1 ó de 1:50 a 50:2.

[0064] La mezcla final del negro de carbono y el polímero conductivo puede contener aditivos como agentes tensioactivos o estabilizadores u otros materiales.

[0065] La selección del material de negro de carbono que se combinará con el polímero conductivo coloidal está únicamente limitada por la disponibilidad, el precio y la idoneidad para la aplicación final. En ciertas aplicaciones pueden ser ventajosas las mezclas de diferentes materiales de negro de carbono, como el negro de carbono activo y el negro de carbono conductivo.

[0066] Lo mismo se aplica al polímero conductivo. Aunque no es un punto crucial para el proceso o los requisitos de aplicación de esta invención, la disponibilidad y el precio pueden limitar la selección de polímeros conductivos. En general, todo lo que se ha descrito anteriormente y que se refiere a los polímeros conductivos es útil para la práctica de la presente invención. Son preferibles las polianilinas y los politiofenos y sus derivados, en particular la polianilina y sus copolímeros y derivados.

[0067] Los compuestos de negro de carbono / conductivos polímeros pueden utilizarse según esta invención en conductores, almacenes de energía, sensores, interruptores, condensadores, capacitores y supercapacitores, condensadores de doble capa y condensadores redox.

[0068] Para la aplicación del negro de carbono / polímeros conductivos según esta invención relativo al almacenamiento de (electricidad) energía, por ejemplo en condensadores, son preferibles el negro de carbono activo, las polianilinas o los politiofenos y sus derivados. El negro de carbono conductivo también puede utilizarse como componente adicional.

[0069] Una aplicación preferida de las composiciones de acuerdo a la invención es su uso como material de electrodo en condensadores de alta capacidad. Estos condensadores se denominan a menudo "supercondensadores" o "condensadores de doble capa" ("DLC"), también a veces (referido a algún mecanismo específico en ciertas formas de dichos condensadores) "condensadores redox", en lo que sigue, a esta aplicación se denominará "DLC".

[0070] Una realización preferida de la invención es la fabricación de materiales de electrodos para un condensador de alta capacidad compuesto por un material de negro de carbono poroso o un metal de válvula, donde al menos uno de los electrodos está formado a partir de una composición que contiene un principio activo electroquímico. Sorprendentemente, al combinar el negro de carbono con el polímero conductivo en forma coloidal, es posible unir fuertemente el negro de carbono poroso y formar un electrodo estable o electrodos estables. Mientras que en el estado de la técnica anterior se utilizaba un aglutinante orgánico no conductivo como aglutinante para la unión de los negros de carbono, el material conductivo según la invención hace posible formar el electrodo sin usar aglutinante. Además, la fuerza adhesiva para la adhesión a una placa colectora puede asegurarse suficientemente controlando el diámetro de partícula. Además, los datos de rendimiento indican la formación superior de una doble capa eléctrica, y el material de acuerdo a la invención, se puede impregnar fácilmente con la solución de electrolito.

[0071] Aun no siendo crucial para el alcance de esta invención, generalmente para utilizar la mezcla como material de electrodo, esta mezcla contiene una mayor cantidad de negro de carbono (activo) que de polímero conductivo.

5 **[0072]** La conductividad del polímero conductivo contribuye en particular a una reducción de la resistencia de serie equivalente de los condensadores. Aunque es una práctica general añadir acetileno negro o similar para impartir conductividad, en el caso de un electrodo para un condensador que utiliza un material poroso carbonáceo, el material según la invención se caracteriza por eso, por proporcionar un polímero conductivo con conductividad 100 S/cm o mayor, entonces el polímero conductivo funciona por sí mismo como material
10 conductor de conductividad por lo que no es especialmente necesario añadir un material que imparta conductividad. Al no ser necesario añadir un material de conductividad, es posible ampliar la capacidad del producto actual. En este caso, la conductividad del polímero conductivo es al menos 100 S/cm, preferiblemente 200 S/cm o más, y " más particularmente" 500 S/cm o más.

[0073] Es preferible que la conductividad sea lo más alta posible, ya que tiene gran influencia en la resistencia interna del condensador a fabricar.

15 **[0074]** En una realización posterior de la invención, el polímero conductivo se dispersa en agua o un solvente orgánico. Particularmente, la composición específica en qué condiciones puede ser utilizada separadamente cuando el electrolito del condensador es agua y cuando el electrolito es un solvente orgánico. Cuando el líquido electrolítico es agua, de cara a la estabilidad del electrodo, es especialmente ventajoso utilizar el polímero conductivo disperso en un solvente orgánico.

20 **[0075]** En otra realización de la invención, se proporciona una composición de electrodo para un condensador donde el elemento de dispersión del polímero conductivo contiene componentes sólidos en una concentración no mayor del 20 % en peso. Particularmente en el momento de formar los electrodos, la concentración de los componentes sólidos influye en gran medida sobre la productividad y el costo. Sin embargo, los componentes sólidos en el elemento de dispersión del polímero conductivo también influyen en la estabilidad de la dispersión.
25 Por lo tanto, al considerar el coste de producción, la concentración de los componentes sólidos no sería superior al 20 % en peso, y cuando se tiene en cuenta la estabilidad de la dispersión, la concentración no sería superior al 10 % en peso, preferiblemente no superior al 5 % en peso.

[0076] Aun en otra realización de la invención, es preferible centrarse en el área de superficie específica del negro de carbono poroso. Puede obtenerse una capacidad suficiente del CLD utilizando un negro de carbono con una superficie específica no inferior a 100 m²/g, preferiblemente 500 m²/g, y más preferentemente 1000 m²/g. Tal negro de carbono poroso está disperso en el elemento de dispersión del polímero conductivo.

[0077] La cantidad de negro de carbono poroso utilizado puede variar ampliamente. Es necesario añadir el negro de carbono poroso en una cantidad que sea al menos un 5 % en peso, en relación al peso de la polianilina sólida.

35 **[0078]** La cantidad añadida estará estrechamente relacionada con la velocidad de descarga-carga del condensador. En el caso de dispositivos de rápida descarga- carga será deseable añadir mayor cantidad del elemento negro de carbono poroso, y en el caso de dispositivos de lenta descarga- carga, mejor añadir polímero conductivo en una mayor cantidad. Así, según la presente invención, bastaría con controlar la cantidad a añadir dependiendo de las necesidades del aparato. Para obtener un valor de capacidad en un condensador que por lo menos sea mayor que el de un condensador que únicamente utiliza negro de carbono poroso, es necesario agregar el polímero conductivo en una cantidad no inferior al 5 % en peso en términos de componentes sólidos. Para obtener un nivel de oxidación-reducción suficiente, es necesario añadir una cantidad de polímero conductivo en términos de componentes sólidos preferentemente no inferior al 10% en peso.

45 **[0079]** Todavía en otra realización de la invención donde se utilizan materiales para los electrodos de un DLC, dichos electrodos están colocados uno frente al otro, con un separador entre ellos, y ambos electrodos están compuestos del mismo tipo de polímero conductivo. Esta configuración tiene el mérito de ser muy económica considerando la productividad de la misma.

[0080] Todavía en otra realización de la invención, donde se utilizan materiales para los electrodos de un DLC, las composiciones utilizadas para formar los dos electrodos colocados uno frente al otro con un separador entre
50 ambos, comprenden diferentes polímeros conductivos. Se basa en considerar que muchos de los polímeros conductivos orgánicos tienen diferente actividad dependiendo de si están bajo un voltaje positivo o bajo un voltaje negativo. En otras palabras, un método para obtener un dispositivo de alta capacidad reside en el uso de un material polimérico conductivo que muestre la máxima actividad eléctrica cuando hay un cambio de tensión.

55 **[0081]** Todavía en otra realización de la invención, donde se utilizan los materiales para los electrodos de un DLC, uno de los dos electrodos está formado de negro de carbono poroso, y el otro de un compuesto de negro de carbono poroso/ polímero conductivo de acuerdo a la invención. Esta configuración muestra una capacidad sorprendentemente alta.

[0082] Todavía en otra realización de la invención, donde se utilizan los materiales para los electrodos de un DLC, uno de los dos electrodos está formado por un óxido de metal y el otro por una mezcla de negro de carbono poroso / polímero conductor de acuerdo a la invención. Esta configuración es particularmente eficaz en el caso de que se obtenga una capacidad alta utilizando las características de reducción-oxidación del electrodo de óxido de metal. Ejemplos particularmente deseables de materiales de electrodos de óxido de metal son el óxido de rutenio y el óxido de indio.

[0083] Además, cuando el cuerpo del material inorgánico / compuesto de polímero conductor de la presente invención se forma dentro de una película u otro producto moldeado, es posible añadir cuando sea necesario, un estabilizador, un estabilizador de luz, un relleno, un aglutinante, un impartidor de conductividad y similares.

[0084] Los efectos de utilizar mezclas de carbono/ polímero conductor coloidal como materiales de electrodos en DLC son bastante sorprendentes. En comparación con estos tipos de condensadores fabricados mediante la polimerización de un polímero conductor en presencia o en la superficie del negro de carbono (activo) utilizado en el DLC, los condensadores fabricados con mezclas de acuerdo a esta invención, muestran propiedades mucho mejores. Sin embargo, debe notarse que el alcance de esta invención no se ve limitado por las propiedades específicas del DLC fabricado de acuerdo a la invención. En otras palabras, los DLC que muestran menor rendimiento también se consideran dentro del ámbito de esta invención.

[0085] La capacidad puede variar, por ejemplo de estar por encima de 50 F/g a estarlo a más de 200 F/g, la densidad de potencia puede variar, por ejemplo de aproximadamente 1.000 W/kg a varios 1.000 W/kg, y la densidad de energía podría variar por ejemplo, desde aproximadamente 10 Wh/kg a más de 100 Wh/kg.

[0086] Como puede verse en la Figura 6 y la Figura 11 (Diagramas de Ragone), el conjunto de características posiciona al DLC de acuerdo a invención, fuera de los intervalos accesibles actualmente de potencia y de densidad de energía, muchos mayores que los DLC (supercondensadores) e incluso que las baterías de iones de litio del estado actual de la técnica.

[0087] Algunas de las razones de este efecto sorprendente pueden ser -sin pretender estar limitado por esta explicación- (a) que ya no es necesario utilizar aditivos adhesivos o formadores de película para formar una capa de material de electrodo adherente en la superficie del colector metálico) - (b) una menor resistencia interna y - (c) la posibilidad adicional de las reacciones redox, todo en conjunto aumenta la superficie accesible (accesible para los portadores de carga y su intercambio), la humectación del electrolito en el material del electrodo y la densidad de energía (carga por peso).

[Modo de llevar a cabo la invención]

Ejemplos

Ejemplo 1: Producción de Electrodos con Compuesto de Negro de Carbono Poroso / Polímero Conductor

[0088] La cantidad de 18 g carbono activo de cáscara de coco pulverizado (aún no activado) se dispersó en 90,9 g de dispersión polimérica conductiva (ORMECON 7301-026-002, una dispersión de polianilina conductiva en xileno; componentes sólidos: 2,2%), y la mezcla se agitó en molino planetario de bolas durante 60 minutos. Después se agregó una lechada de polímero: 57,3 g de xileno al negro de carbono poroso / conductor y se agitó la mezcla con un motor de agitación durante 30 minutos, para preparar una dispersión de negro de carbono poroso/ polímero conductor.

[0089] Los electrodos de un condensador necesitan placas colectoras que estén adaptadas a la solución electrolítica utilizada en el condensador. En este ejemplo en donde el electrolítico es una solución acuosa de ácido sulfúrico (1 mol/l), se utilizaron placas de platino para los electrodos, y cuando solución electrolítica era carbonato de propileno, entonces se utilizó aluminio para los electrodos. Cuando se utiliza platino para las placas colectoras de los electrodos actuales del condensador, las superficies de las placas de platino se rayan primero con una lima, y luego se recubren con una cantidad fija de dispersión de negro de carbono poroso/polímero conductor preparada como se indica arriba. Después, las placas de platino ya revestidas se colocan en un tanque de alta temperatura a 100°C durante 1 hora para eliminar el disolvente orgánico en grado suficiente. Los electrodos así formados se sometieron al pesaje de la sustancia activa del electrodo, y se utilizaron directamente como electrodos para el condensador.

[0090] Cuando se utilizó una solución de 1 mol/l de tetrafluoroborato de tetraetilamonio en carbonato de propileno como solución electrolítica a base de solvente orgánico, se utilizaron como placas colectoras, las placas de aluminio. Las placas colectoras de aluminio fueron rayadas con una lima y se revistieron con una

cantidad fija de la dispersión de negro de carbono poroso/polímero conductivo, de igual manera que cuando se utilizaron las placas de platino como placas colectoras. Posteriormente, se llevó a cabo el secado a 100°C durante 24 horas, para eliminar la humedad de manera suficiente.

- 5 **[0091]** En la siguiente tabla 1, se muestran los componentes de la dispersión utilizados para formar el compuesto de negro de carbono/ polímero conductivo.

Tabla 1

| | Polímero conductivo | Medio de dispersión | Área de superficie específica de negro de carbono (m ² /g) | Ratio de componente sólido C:PIC |
|---------------|---------------------|---------------------|---|----------------------------------|
| Experimento 1 | Polianilina | Xileno | 1100 | 9:1 |
| Experimento 2 | Polianilina | Xileno | 1100 | 8:2 |
| Experimento 3 | Polianilina | Xileno | 1100 | 1:9 |
| Experimento 4 | Polianilina | Xileno | 1600 | 9:1 |
| Experimento 5 | Polianilina | Xileno | 1600 | 8:2 |
| Experimento 6 | Polianilina | Xileno | 1600 | 1:9 |
| Experimento 7 | Polianilina | agua | 1600 | 8:2 |
| Experimento 8 | PEDOT | agua | 1600 | 8:2 |

10 **Ejemplo 2: Producción de Celdas del Condensador**

- [0092]** Cada placa de electrodo con la sustancia activa del electrodo en estrecho contacto entre sí, según lo preparado en el Ejemplo 1, se corta desde el bruto en discos circulares de 1 cm de diámetro, para preparar dos electrodos. Se da forma circular al filtro de fibra de vidrio de 1,5 cm de diámetro y se utiliza como separador.
- 15 Además, se utiliza una solución acuosa de 1 M de ácido sulfúrico como solución electrolítica en el caso de un sistema acuoso. En el caso de un sistema de disolventes orgánicos se utiliza como solución electrolítica 1 M de tetrafluoroborato de tetraetilamonio en carbonato de propileno.

Evaluación de las características del condensador

20

[0093] Instrumentos de medición: Se midió la resistencia interna de cada celda del condensador utilizando un analizador de impedancia YHP 4192A, disponible en Hewlett-Packard Development Company, L. P. Se realizaron pruebas de mediciones de carga-descarga utilizando el sistema TOYO TOSCAT-3100U, disponible en TOYO SYSTEM, Co... LTD.

25

[0094] Los resultados de los ensayos en las pruebas de carga-descarga de los condensadores que utilizan las sustancias activas de electrodo mostradas en el experimento del ejemplo 1 se muestran como ejemplos en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2

| Test No. | Sustancia activa del electrodo | Dispersión | Velocidad de carga (mA/cm ²) | Capacidad de carga (F/g) | Velocidad de descarga (mA/cm ²) | Capacidad de descarga (F/g) |
|----------|--------------------------------|-----------------------------|--|--------------------------|---|-----------------------------|
| 1 | Experimento 1 | Solución de ácido sulfúrico | 10 | 250 | 10 | 250 |
| 2 | Experimento 1 | Solución de ácido sulfúrico | 5 | 240 | 5 | 240 |
| 3 | Experimento 1 | Solución de ácido sulfúrico | 1 | 220 | 1 | 220 |
| 4 | Experimento 2 | Solución de ácido sulfúrico | 10 | 250 | 10 | 250 |
| 5 | Experimento 2 | Solución de ácido sulfúrico | 5 | 220 | 5 | 220 |
| 6 | Experimento 2 | Solución de ácido sulfúrico | 1 | 170 | 1 | 170 |
| 7 | Experimento 2 | TEATFB | 10 | 90 | 10 | 90 |
| 8 | Experimento 2 | TEATFB | 5 | 100 | 5 | 100 |
| 9 | Experimento 4 | TEATFB | 1 | 150 | 1 | 150 |
| 10 | Experimento 4 | TEATFB | 10 | 40 | 10 | 40 |
| 11 | Experimento 4 | TEATFB | 5 | 170 | 5 | 170 |
| 12 | Experimento 5 | TEATFB | 1 | 170 | 1 | 170 |

| | | | | | | |
|----|---------------|--------|----|-----|----|-----|
| 13 | Experimento 5 | TEATFB | 10 | 140 | 10 | 140 |
| 14 | Experimento 5 | TEATFB | 1 | 200 | 1 | 200 |

[0095] Los resultados de la evaluación de la resistencia interna se muestran en la Figura 1 y en la Figura 2. Se realizó la medición utilizando una célula capacitiva formada por electrodos que utilizan los elementos de dispersión del Experimento 2 y el Experimento 5, utilizando como solución electrolítica 1 M de solución de ácido sulfúrico.

[0096] La Figura 1 muestra la resistencia interna del condensador (características de impedancia) utilizando el negro de carbono poroso con un área de superficie específica de 1600 m²/g.

[0097] La Figura 2 muestra la resistencia interna del condensador (características de impedancia) utilizando el negro de carbono poroso con una área de superficie específica de 1100 m²/g.

Ejemplo comparativo

[0098] Se preparó una mezcla de un material de electrodo que incluye 60 % en peso de carbono activado (área de superficie específica aproximada de 1600 cm²/g), 30 % en peso de negro de carbono, y 10 % en peso de tetrafluoroetileno como aglutinante. Para la formación de películas, se añade metanol a esta mezcla. La lámina de electrodos (ancho 10 mm, largo 10 mm, espesor 3 mm) se preparó utilizando un método de laminación. Esta lámina se secó a 250°C en condiciones ambientales muy favorables.

[0099] Los siguientes ensayos de carga-descarga se llevaron a cabo utilizando el mismo método descrito anteriormente en el ejemplo 2. En este caso, la capacidad de carga fue aproximadamente de solo 4,7 F/g.

Ejemplo 3

1) Agente y aparato:

[0100] Se utilizó como material de carbono activo, BELLFINE AP, producido por KABEBO LTD.

[0101] Se utilizaron como polímeros conductivos en forma coloidal, D1005W (dispersión de la polianilina en agua) y 7201-026-001 (dispersión de la polianilina en xileno), ambas disponibles en Ormecon GmbH, Ammersbek, Alemania.

[0102] El ensayo de carga-descarga se llevó a cabo utilizando la unidad de prueba de batería TOCAT-3100U (TOYO SYSTEM, CO., LTD.). Se midió la propiedad de impedancia utilizando 4192A LF IMPEDANCE ANALYZER (HEWLETT PACKARD).

2) Preparación de una mezcla de polímero conductivo y carbono activo:

[0103] La mezcla se realizó según el procedimiento siguiente. Se mezclaron 8.0g de carbono activo y 90.9g de ORMECON 7201-026-001 (sólido: 2,20%) en un molino satélite de bolas durante 60 minutos. Esta mezcla se utilizó como material de electrodo. Las películas de electrodos se realizaron aplicando un recubrimiento de 200 mm de material sobre una placa de aluminio. La película húmeda se secó a 100 °C en condiciones ambientales.

Resultados:

1: Composición obtenida a partir de dispersión de polianilina orgánica (xileno) (7201-026-001)

[0104] Los ensayos de carga-descarga se realizaron utilizando una película delgada con una mezcla de 7201-026-001 y BELLFINE AP. Las propiedades de carga-descarga se determinaron a 0,5 mA/cm², 1 mA/cm² y 5 mA/cm². En la Tabla 3 se enumeran las capacidades iniciales bajo estas condiciones.

Tabla 3: Capacidad inicial del Condensador basado en PIC

| Densidad de corriente (mA/cm ²) | Capacidad (F/g) | Densidad de Potencia (W/kg) | Densidad de Energía (Wh/kg) |
|---|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0,5 | 254,9 | 1090 | 141,6 |
| 1,0 | 237,4 | 1805 | 131,9 |
| 5,0 | 211,3 | 5076 | 117,4 |

[0105] Tanto la densidad de potencia como la densidad de energía fueron excelentes. Esta capacidad es mayor que la existente en un condensador hecho sólo de carbono BELLFINE. Para el condensador "de solo BELLFINE", la capacidad es aproximada es 30 F/g. Los resultados de las pruebas de ciclo se indican en la Figura 3, la Figura 4 y la Figura 5.

5 [0106] La Figura 3 muestra el resultado de un ensayo de ciclo de condensador a una densidad de corriente de 0,5 mA y una tensión de 2,0 V utilizando un electrolito de carbonato de propileno, incluyendo 0,01 M de tetrafluoroborato de tetraetilamonio.

[0107] La Figura 4 muestra el resultado de una prueba de ciclo de condensador a una densidad de corriente de 1,0 mA y una tensión de 2,0 V utilizando un electrolito de carbonato de propileno, incluyendo 0,01 M de tetrafluoroborato de tetraetilamonio.

10 [0108] La Figura 5 muestra el resultado de un ensayo de ciclo de condensador a una densidad de corriente de 5,0 mA y una tensión de 2,0 V utilizando un electrolito de carbonato de propileno, incluyendo 0,01 M de tetrafluoroborato de tetraetilamonio.

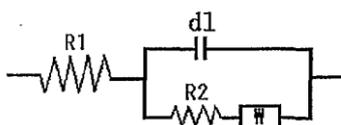
15 [0109] Después del ensayo de 4000 ciclos, la capacitancia disminuyó en aproximadamente 1/3 del valor inicial. La capacidad después de 4000 ciclos se muestra en la tabla 4.

Tabla 4: Capacidad de condensador basado en PIC. Después de 4000 ciclos

| Densidad de corriente (mA/cm ²) | Capacidad (F/g) | Densidad de Potencia (W/kg) | Densidad de energía (Wh/kg) |
|---|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0,5 | 74 | 1099 | 14,2 |
| 1 | 50 | 2051 | 27,9 |
| 5,0 | 73 | 5188 | 41,0 |

20 [0110] En la Figura 6 se muestran los datos del ensayo del ciclo en un diagrama de Ragone. Se puede observar que la capacitancia del condensador evaluado es mayor que la de los condensadores convencionales. Específicamente, la densidad de energía disminuye con un número creciente de ciclos. Sin embargo y de manera clara, la densidad de potencia apenas varía en comparación con el valor inicial. En el caso de una condición de densidad de corriente de 5mA/ cm², la característica empeoró rápidamente después de aproximadamente 4500 ciclos

25 [0111] Para entender los componentes de resistencia, se midieron las características de impedancia. Las mediciones de impedancia se llevaron a cabo en el intervalo de 5Hz a 13MHz. Sin embargo, la acción de interfaz de las especies de iones, no puede verse en esta zona de frecuencia. Primero se comprobó el componente i de resistencia con un diagrama de Cole-Cole. Luego, se conformó el cambio de cada resistencia comparando el diagrama Cole-Cole del componente de resistencia inicial con el del componente de resistencia después de 4000 ciclos. En el caso de este condensador, el circuito equivalente se representa como sigue;



35 [0112] En el caso de un condensador, R1 es una resistencia de solución que está en serie con impedancia interfacial de electrodo, y R2 es la resistencia Faradaica del proceso de electrodo a potencial reversible. Este valor se ve influenciado por la resistencia del polímero conductivo. El diagrama de Cole-Cole se muestra en la Figura 7.

40 [0113] En la Tabla 5 se indican los valores R1 y R2.

Tabla 5: Resistencia del condensador de polímero conductivo y mezcla de carbono activo como electrodo

| Resistencia | 0.5mA/cm ² R1(Ω) | 0.5mA/cm ² R2(Ω) | 0.5mA/cm ² R1(Ω) | 0.5mA/cm ² R2(Ω) |
|-------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Inicial | 27 | 18 | 18 | 18 |
| 4000 ciclos | 18 | 430 | 18 | 200 |

[0114] Los datos anteriores muestran que con ambas densidades de corriente, aunque R1 no cambió, R2 cambió drásticamente con 4000 ciclos. Se asume que este cambio ha dependido del cambio en la resistencia conductiva del polímero, tal que la eliminación de dopantes, oxidación de polímeros conductivos, descomposición de polímeros, etc.

5

2. Polianilina dispersada en agua (D1005W)

[0115] El ensayo de carga- descarga se llevó a cabo utilizando una película fina en la placa A1, fabricada a partir de una mezcla de D1005W y BELLFINE AP. Los ensayos de carga-descarga se realizaron a 0.5mA/cm², 1mA/cm² y 5mA/cm². En la Tabla 6 se enumeran las capacidades bajo estas condiciones.

10

Tabla 6: Capacidad inicial de condensador basado en ICP

| Densidad de corriente (mA/cm ²) | Capacidad (F/g) | Densidad de Potencia (W/kg) | Densidad de energía (Wh/kg) |
|---|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0,5 | 185 | 1225 | 102,8 |
| 1 | 66,07 | 1549 | 36,7 |
| 5,0 | 106,7 | 12769 | 59,3 |

15

[0116] La densidad de energía del condensador utilizando D1005W fue menor que la del condensador que utilizó 7201-026-001. Los resultados del ensayo de ciclo se muestran en las Figura 8, Figura 9 y Figura 10.

[0117] La Figura 8 muestra el resultado del ensayo de ciclo de condensador con una densidad de corriente de 0,5mA y una tensión de 2,0V utilizando un electrolito de carbonato de propileno, incluyendo 0,01 M de tetrafluoroborato de tetraetilamonio.

20

[0118] La Figura 9 muestra el resultado de un ensayo de ciclo de condensador con una densidad de corriente de 1,0 mA y una tensión de 2,0V y utilizando un electrolito de carbonato de propileno, incluyendo 0,01 M de tetrafluoroborato de tetraetilamonio.

[0119] La Figura 10 muestra el resultado de un ensayo de ciclo de condensador a una densidad de corriente de 5,0 mA y una tensión de 2,0 V y utilizando un electrolito de carbonato de propileno, incluyendo 0,01 M de tetrafluoroborato de tetraetilamonio.

25

[0120] En el caso de 1,0mA/cm², no se observó cambio de capacitancia en la prueba de ciclo. En el caso de 5.0mA/cm², sin embargo, se observó una rápida reducción de la capacitancia a 1000 ciclos. Se enumeran aquí los datos de capacidad después de 4000 ciclos.

30

Tabla 7: Capacidad de condensador basado en PIC después de 4000 ciclos.

| Densidad de corriente (mA/cm ²) | Capacidad (F/g) | Densidad de Potencia (W/kg) | Densidad de energía (Wh/kg) |
|---|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0,5 | 55,1 | 1233 | 30,6 |
| 1 | 63,01 | 1311 | 35,1 |
| 5,0 | 19,4 | 10621 | 10,7 |

[0121] En la Figura 11 se muestran los datos del ensayo de ciclo en un diagrama de Ragone.

[0122] De los datos se desprende que la densidad de energía disminuye con un número creciente de ciclos. Sin embargo, la densidad de potencia apenas varía al ser comparada con el valor inicial. A una densidad de corriente de 1.0mA/cm², la densidad de potencia y la densidad de energía se mostraron muy estables durante aproximadamente 4000 ciclos. A 5.0mA/cm², la densidad de potencia empeoró rápidamente después de aproximadamente 1000 ciclos.

35

[0123] Para analizar el componente de resistencia, se realizaron mediciones de impedancia utilizando un analizador la impedancia. Los resultados de la medición de impedancia se muestran en la Figura 12. Dicha figura es un diagrama de Cole-Cole de condensador que utiliza una mezcla de polímero conductivo y carbono activo como electrodo.

40

[0124] Los valores R1 y R2 del diagrama de Cole-Cole se enumeran en la Tabla 8.

45

Tabla 8: Resistencia del condensador de polímero conductivo y mezcla de carbono activo como electrodo

| Resistencia | 0.5mA/cm ² R1(Ω) | 0.5mA/cm ² R2(Ω) | 0.5mA/cm ² R1(Ω) | 0.5mA/cm ² R2(Ω) | 0.5mA/cm ² R1(Ω) | 0.5mA/cm ² R2(Ω) |
|-------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | | | | | |

ES 2 647 092 T3

| | | | | | | |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Inicial | 27 | 150 | 7,4 | 7,8 | 27 | 37 |
| 4000 ciclos | 130 | 700 | 65 | 150 | 130 | 520 |

- 5 **[0125]** Este componente de resistencia R2 es más grande que el de R2 del condensador basado en 7201-026-001. Sin ataduras por la teoría, se asume que la diferencia de resistencia R2 entre el condensador basado en D1005W y el condensador basado en 7201-026-001 puede atribuirse a la diferencia de conductividad entre D1005W y 7201-026-001. Ambas resistencias R1 y R2 aumentaron drásticamente después de 4000 ciclos.

[Efectos de la invención]

- 10 **[0126]** Como ha sido descrito más arriba, la presente invención proporciona un condensador eléctrico de doble capa en el que un par de electrodos polarizables, cada uno de los cuales está compuesto por un electrolito sólido de un polímero conductivo contenido en un carbono activo, se contraponen entre sí con un separador colocado entre ellas. Es posible obtener un condensador eléctrico de doble capa de baja resistencia interna y gran capacidad, mejorando particularmente el diámetro de las partículas y la conductividad del polímero
- 15 conductivo.

Reivindicaciones

1. Una composición capaz de formar un recubrimiento y que comprende una mezcla de un polímero conductivo en forma coloidal, negro de carbono, y un medio de dispersión líquido, en donde la conductividad del polímero conductivo es mayor de 100 S/cm.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero conductivo se selecciona de polímeros de anilinas, tiofenos, pirroles y derivados sustituidos de los mismos.
3. La composición según la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde dos o más polímeros conductivos diferentes están presentes.
4. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el negro de carbono tiene un área de superficie específica superior a 100 m²/g, medida según el método BET.
5. La composición según la reivindicación 1, en donde el negro de carbono es negro de carbono activo.
6. La composición según la reivindicación 5, en donde el negro de carbono activo tiene un área de superficie específica superior a 750 m²/g.
7. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas del polímero conductivo tienen un tamaño medio (media numérica) inferior a 500 nm.
8. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la relación de peso del polímero conductivo con el carbono está dentro del intervalo de 1:50 a 50:1.
9. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el medio de dispersión líquido comprende agua y/o disolventes orgánicos.
10. El método para la fabricación de un recubrimiento basado en una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprende la dispersión del polímero conductivo y el carbono, y opcionalmente aditivos en un medio de dispersión líquida y el secado de la dispersión líquida después de la aplicación sobre un sustrato.
11. El método de la reivindicación 10, según el cual el polímero conductivo se dispersa en un primer líquido y el carbono se dispersa separadamente en un segundo líquido, siendo dichos líquidos iguales o diferentes, y seguidamente se mezclan las respectivas dispersiones conjuntamente, y donde los aditivos opcionales se van añadiendo antes, durante o después de los pasos separados de la dispersión.
12. El método de la reivindicación 10, según el cual el polímero conductivo se dispersa en un líquido y el carbono se muele por separado en ausencia de líquido, y en donde el carbono seco molido se añade posteriormente a la dispersión coloidal líquida del polímero conductivo y se dispersa allí.
13. Un material compuesto que comprende un recubrimiento sobre un sustrato, donde dicho recubrimiento se obtiene por el método de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12.
14. El material compuesto de la reivindicación 13, en donde el sustrato se selecciona del grupo formado por metales, semiconductores, plásticos, cerámicas y productos de madera.

15. Un artículo eléctrico o electrónico que comprende el material compuesto de acuerdo con la reivindicación 13 o la reivindicación 14.
- 5 16. El artículo de la reivindicación 15, en donde el artículo se selecciona del grupo formado por conductivos, acumuladores de energía, sensores, interruptores, condensadores, capacitores y supercapacitores condensadores de doble capa y condensadores redox.
- 10 17. El artículo de la reivindicación 16, dicho artículo es un condensador que comprende un electrolito y un par de electrodos con un separador colocado entre ellos, en donde al menos uno de los electrodos está formado por el material compuesto de acuerdo a la reivindicación 13 o la reivindicación 14.
- 15 18. El condensador de la reivindicación 17, en donde ambos electrodos comprenden el material compuesto de acuerdo a la reivindicación 13 o la reivindicación 14.
- 20 19. El condensador de la reivindicación 17, en donde un electrodo comprende el material compuesto de acuerdo a la reivindicación 13 o la reivindicación 14 y el otro electrodo es un electrodo de condensador convencional.
- 20 20. El condensador de la reivindicación 19, en donde el otro electrodo comprende un captador de corriente recubierto con una composición que contiene un polímero intrínsecamente conductivo pero que no contiene carbono.

FIGURA 1

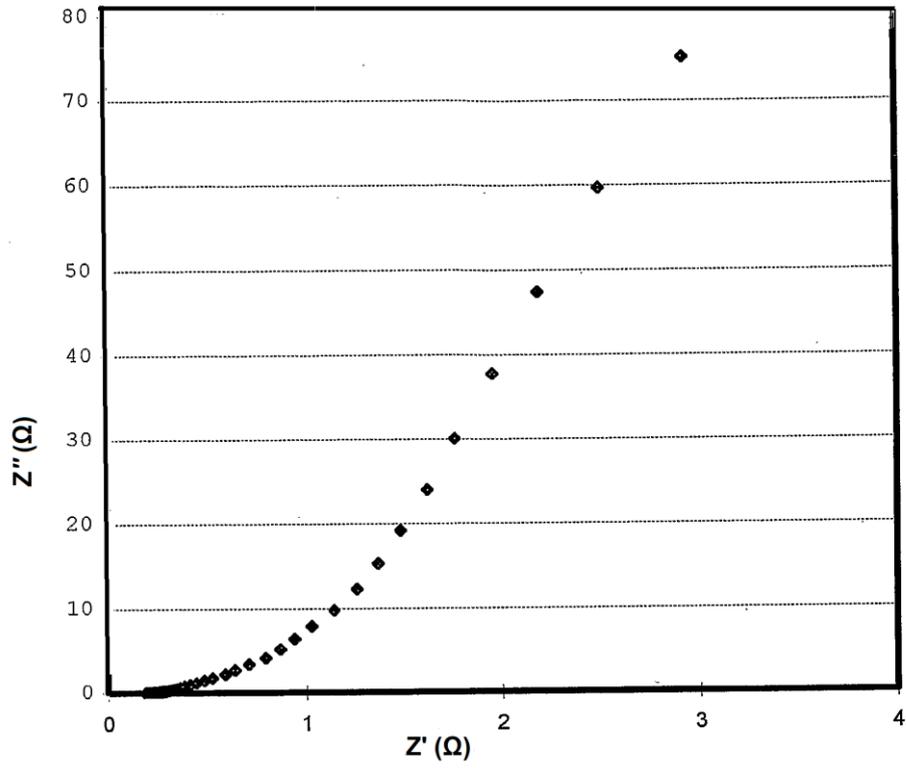


FIGURA 2

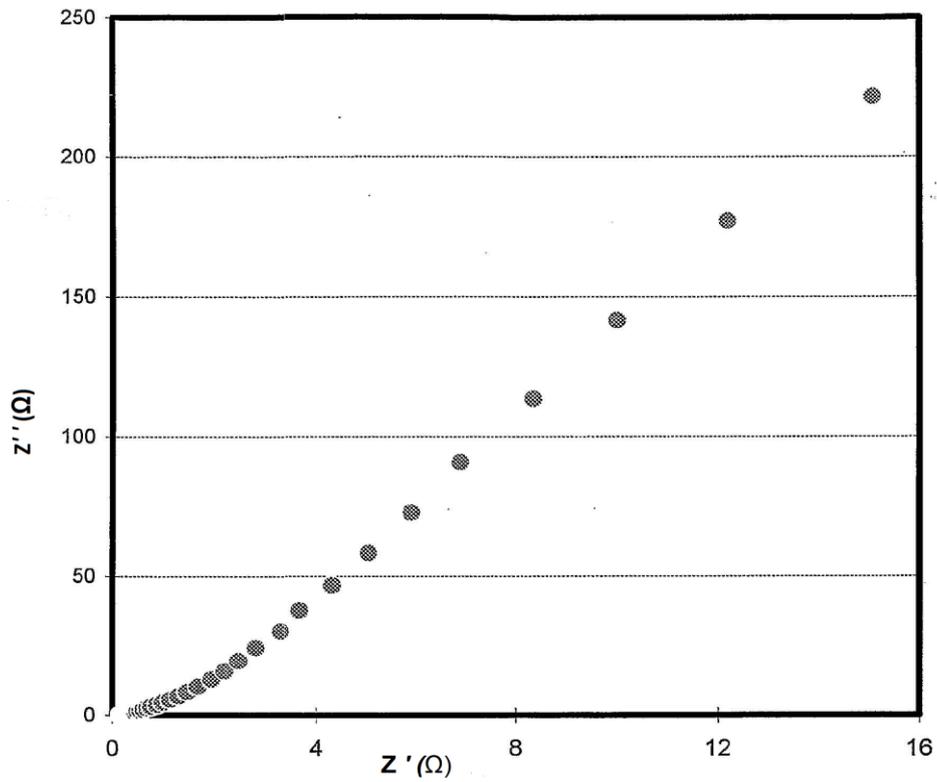


FIGURA 3

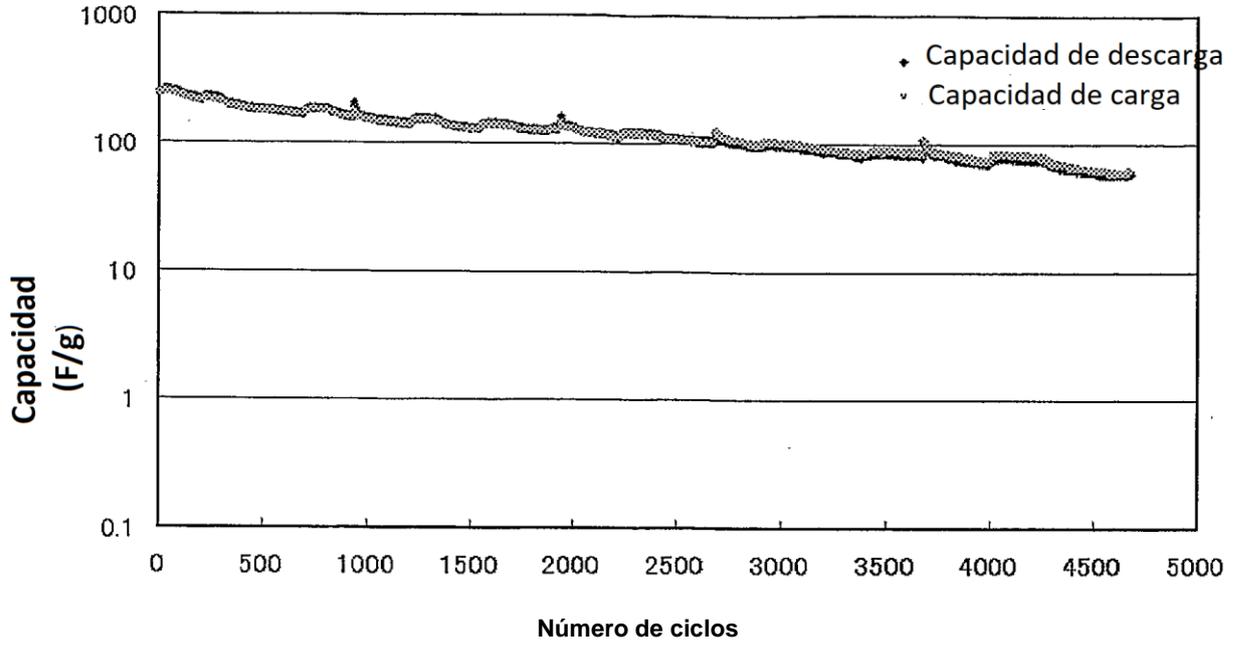


FIGURA 4

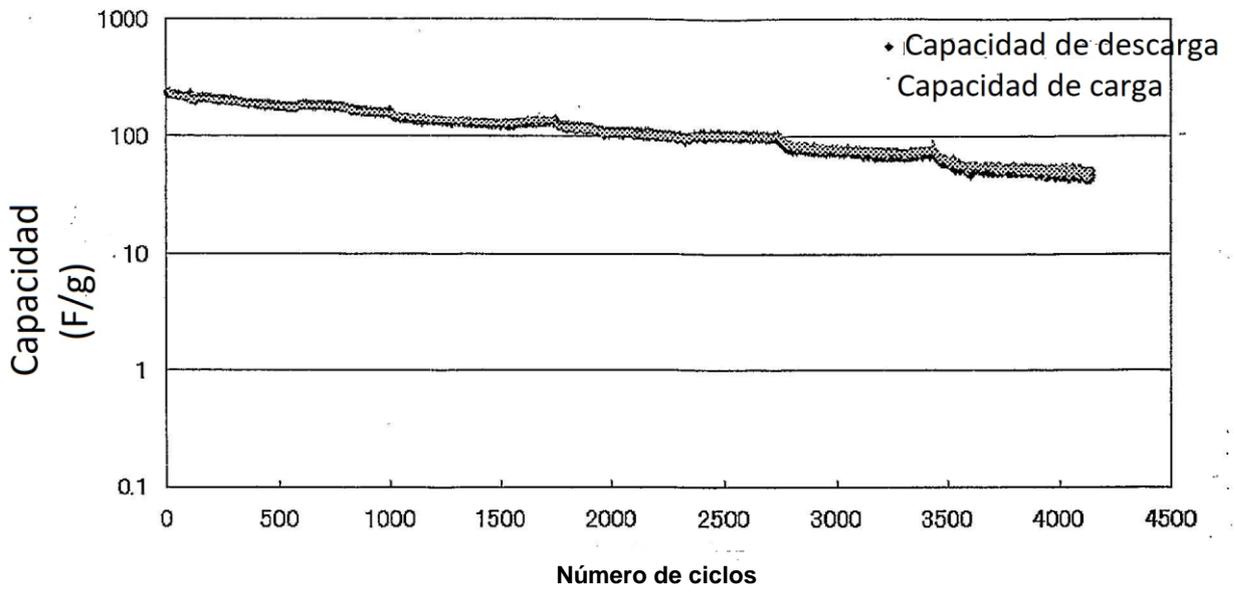


FIGURA 5

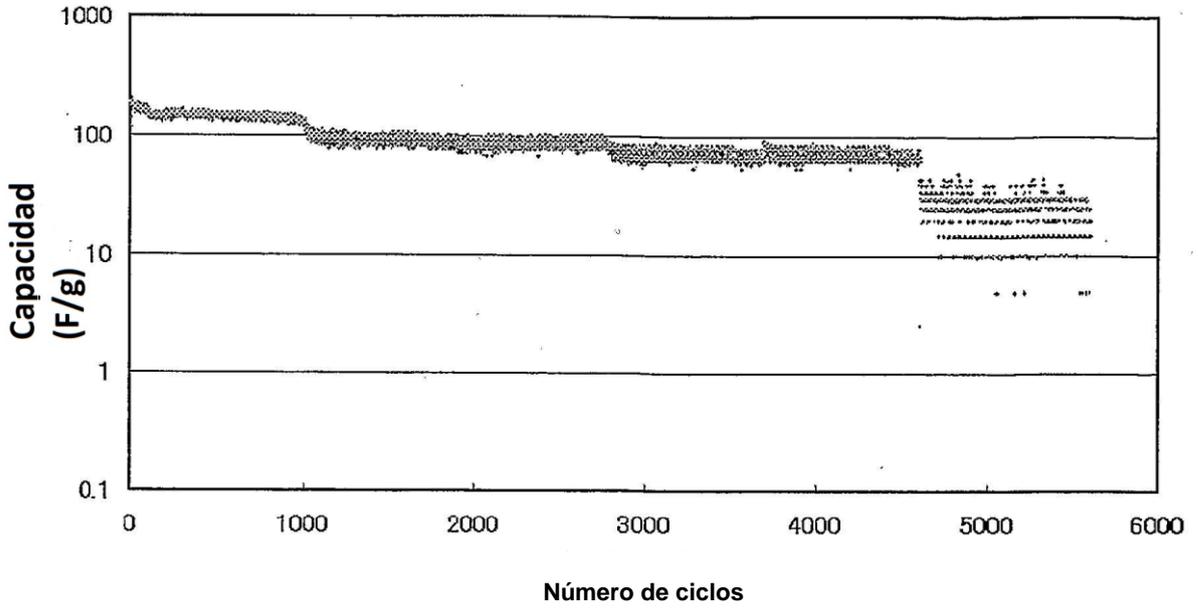


FIGURA 6

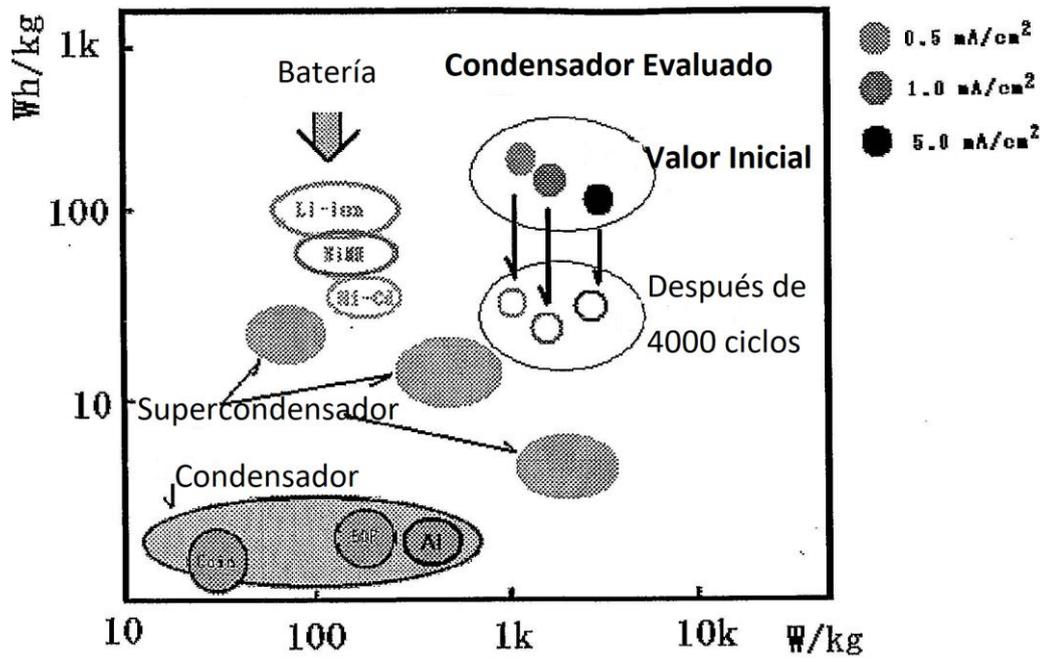


FIGURA 7

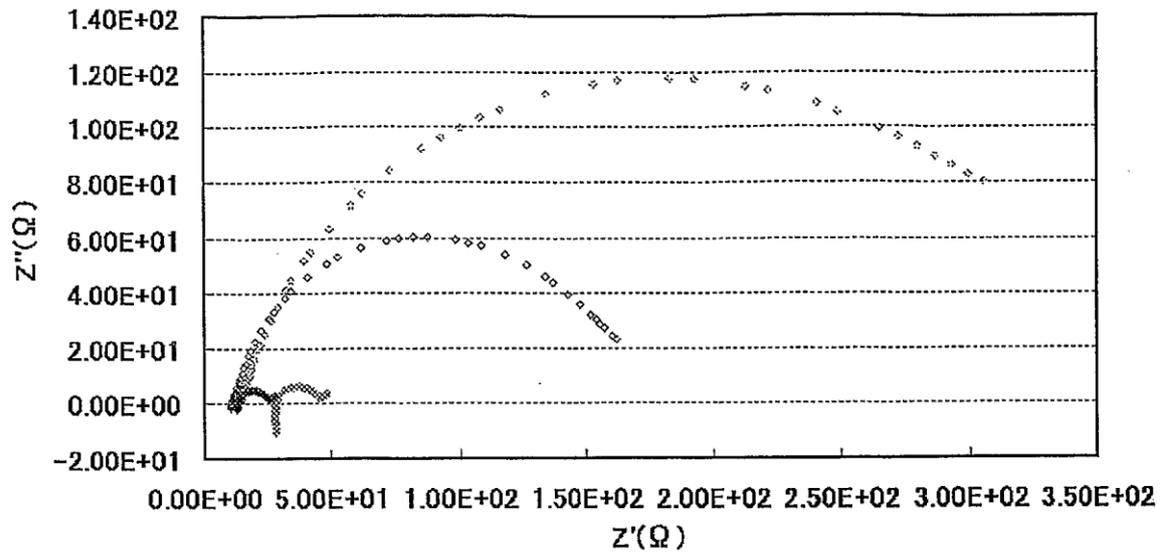


FIGURA 8

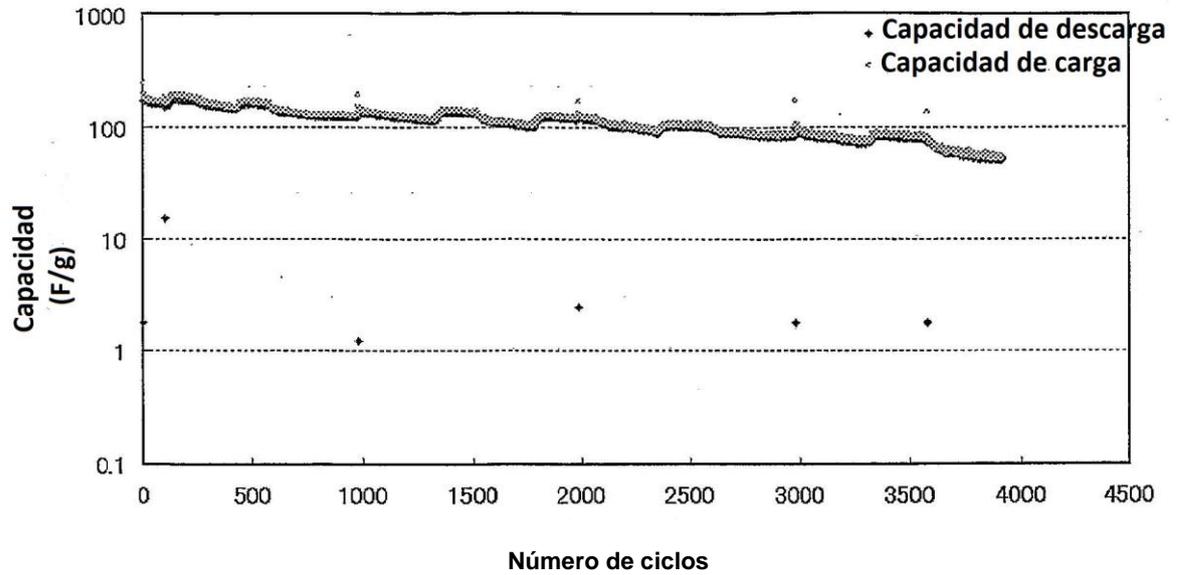


FIGURA 9

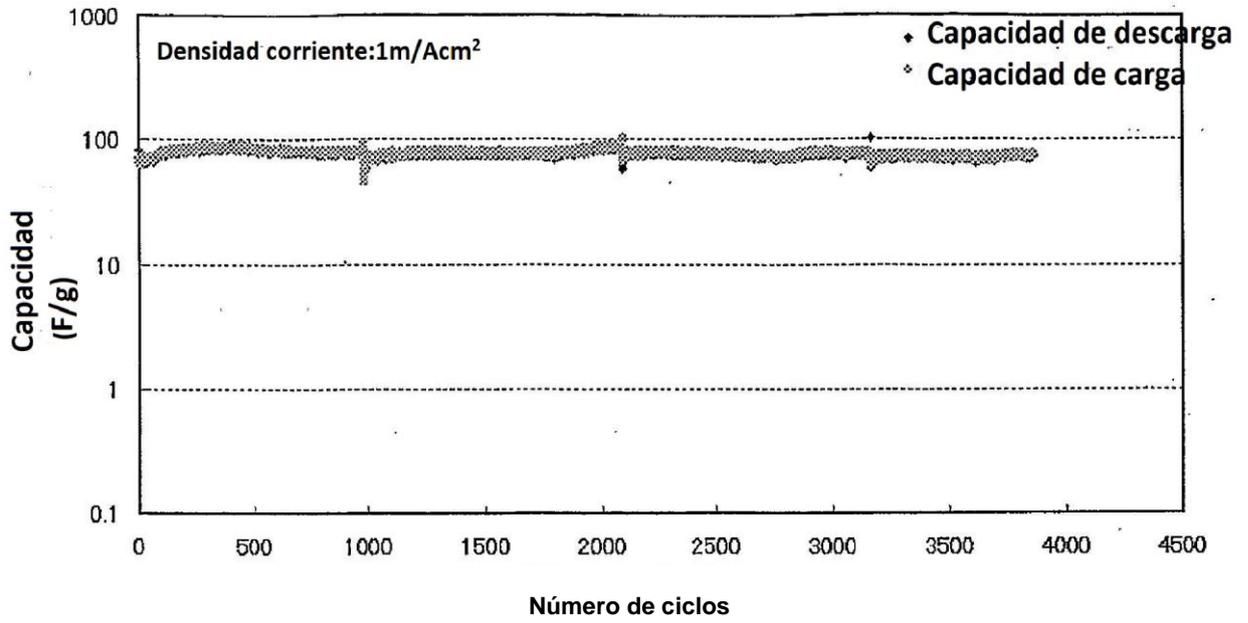


FIGURA 10

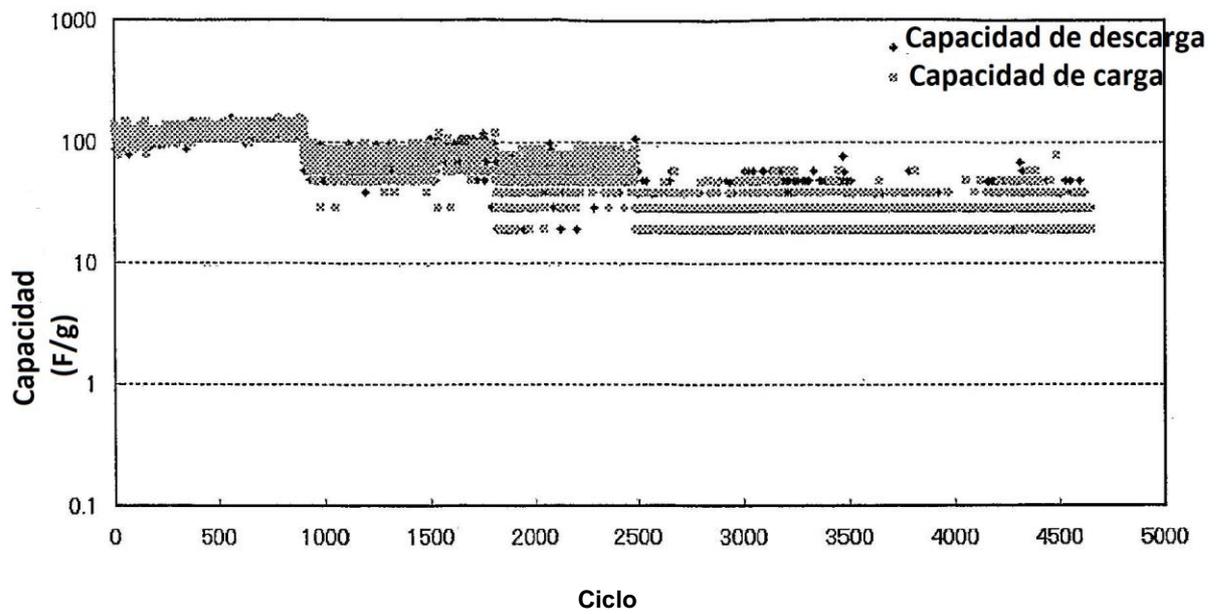


FIGURA 11

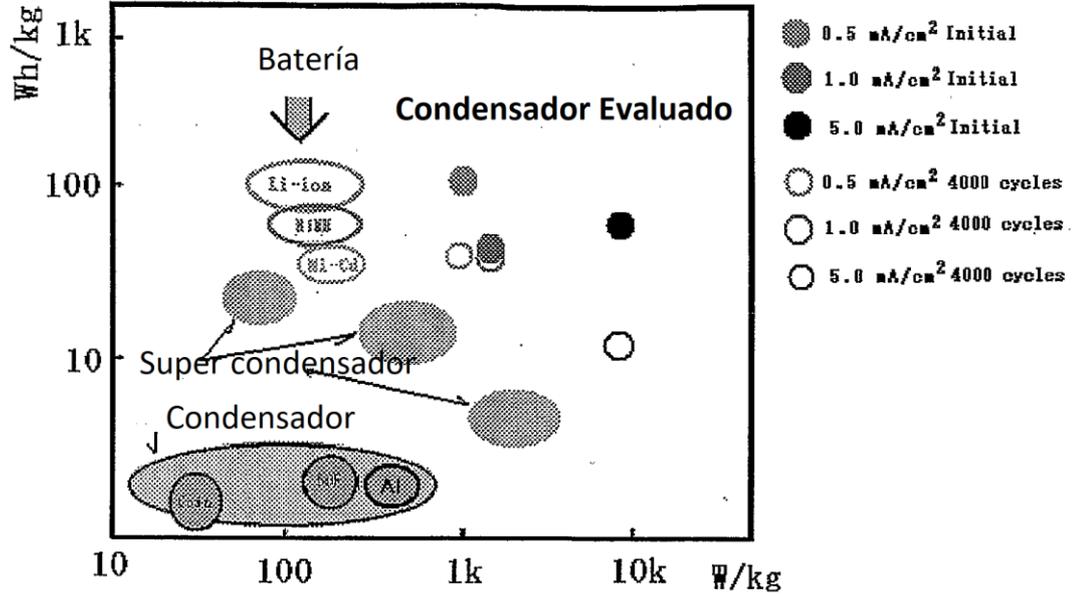
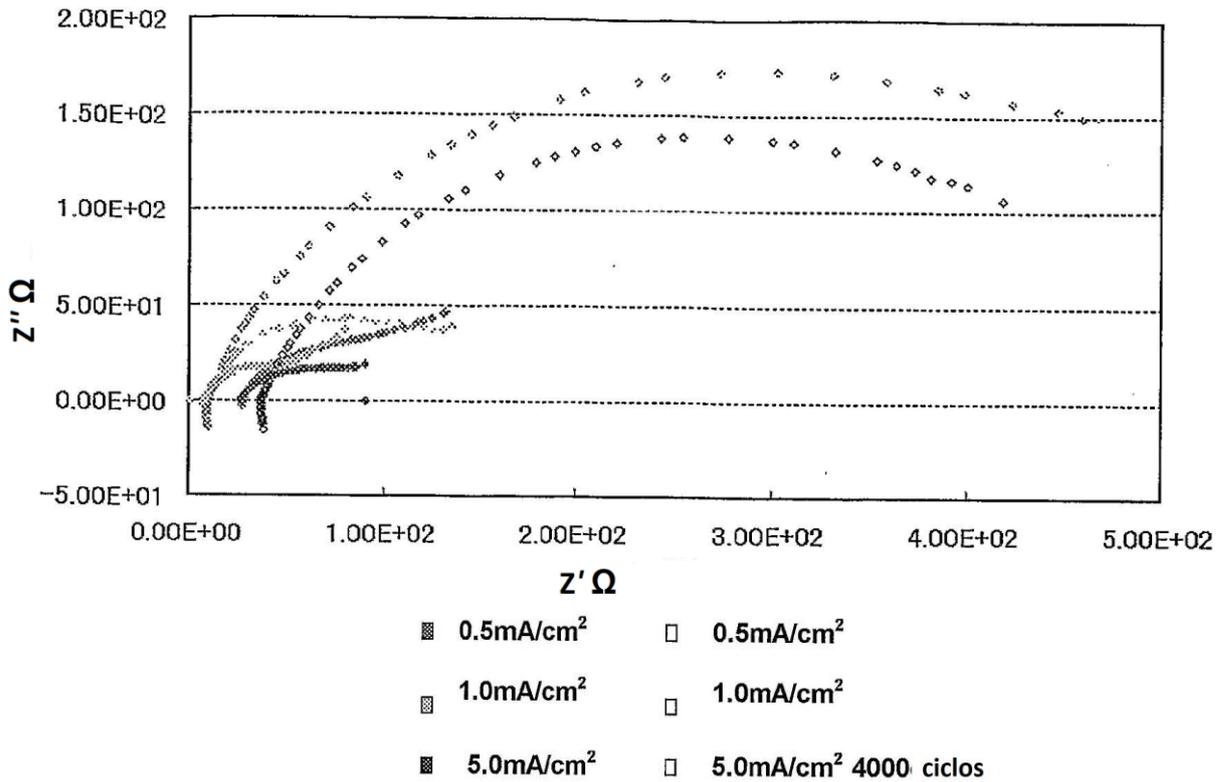


FIGURA 12



REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la conveniencia del lector. No forma parte del documento de Patente. A pesar del gran cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la EPO se exime de toda responsabilidad en este respecto.

Documentos citados en la memoria descriptiva:

- US 20020114128 A [0006]
- EP 1329918 A [0007]
- US 20020089807 A [0008]
- US 5527640 A [0009]
- US 5150283 A [0011]
- JP 2002525864 W [0021]
- JP 2002542582 A [0021]
- US 20040021131 A1 [0023]
- WO 02074534 A [0024]
- WO 8902155 A [0025]
- US 4959180 A [0026]
- WO 2004029133 A [0027]
- WO 2004029128 A [0027]
- JP 2003338437 A [0029]
- JP 2003217982 A [0031]
- JP 2003081624 A [0031]
- JP 2002373835 A [0031]
- JP HEI6104141 B [0034]
- JP HEI6104142 A [0034]
- JP 2002265598 A [0037]
- JP 2001210557 A [0038]
- EP 0329768 A [0052]
- DE 102004003784 [0052] [0055]
- EP 0329768 B [0054] [0055]

Literatura citada en la memoria descriptiva que no es patente:

- **G. DU; A. EPSTEIN ; K. REIMER.** *Meeting of the American Physical Society*, March 1996 [0004]
- *Journal of Power Sources*, 2003, vol. 11, 185-190 [0006]
- *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, vol. 148 (10), A1130-A1134 [0006]
- *Journal of Applied Electrochemistry*, 2003, vol. 33, 465-473 [0008]
- *Journal of Power Sources*, 2003, vol. 117, 273-282 [0008]
- lit. *Carbon*, 2003, vol. 41, 2865-2871 [0008]
- *Conference Proceedings of ANTEC '98*, 1998, vol. 2, 1197ff [0008]
- *Electrochimica Acta*, 1996, vol. 41 (1), 21-26 [0009]
- *Physics Letters*, 1968, vol. 26A, 209 [0017]
- *J. Power Sources*, 1990, vol. 29, 355 [0018]
- *J. Power Sources*, 1994, vol. 47, 89 [0020]
- *5th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Device*, 1995 [0033]
- *Synthetic Metals*, 1987, vol. 17, 18 and 19 [0048]
- *Synthetic Metals. Proceedings of the ICSM ' 88* [0048]