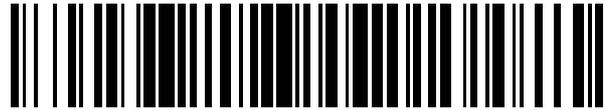


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 199**

51 Int. Cl.:

H01G 11/24 (2013.01)
H01G 11/42 (2013.01)
H01G 11/86 (2013.01)
H01G 11/70 (2013.01)
H01G 11/28 (2013.01)
H01G 11/68 (2013.01)
H01G 11/38 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2006 E 13004014 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 2665072**

54 Título: **Colector para condensador de doble capa eléctrica**

30 Prioridad:

11.10.2005 JP 2005296444
08.08.2006 JP 2006216299

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.03.2018

73 Titular/es:

SHOWA DENKO K.K. (100.0%)
13-9, Shiba Daimon 1-chome
Minato-ku, Tokyo, JP

72 Inventor/es:

OHMORI, MASAHIRO

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 660 199 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Colector para condensador de doble capa eléctrica

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a un colector para un condensador de doble capa eléctrica, a un electrodo para un condensador de doble capa eléctrica y a un condensador de doble capa eléctrica y a un método de fabricación de los mismos.

10

Antecedentes de la técnica

Un condensador de doble capa eléctrica es rápidamente cargable y descargable, resistente frente a la sobrecarga y descarga, de vida prolongada debido a que no se producen reacciones químicas, operable en un amplio intervalo de temperaturas y respetuoso con el medio ambiente ya que está libre de metales pesados y posee otras propiedades que no poseen las baterías. Un condensador de doble capa eléctrica se utiliza principalmente como alimentación de reserva para memoria, etc. Se han realizado investigaciones sobre los condensadores eléctricos de doble capa para la aplicación a sistemas de almacenamiento de energía eléctrica o de asistencia a motores para automóviles híbridos mediante el ensamblaje con una batería, tal como una batería solar y una pila de combustible.

Un condensador de doble capa eléctrica comprende una pareja de electrodos polarizables que comprenden una lámina de un colector, tal como una lámina de aluminio, y una composición que contiene carbono activado, en el que la pareja de electrodos polarizables montados uno frente a otro en una disolución que contiene un ion electrolítico y un separador que se interpone entre los electrodos polarizables. La aplicación de un voltaje de corriente directa en los electrodos provoca el arrastre de los aniones en disolución hacia el cátodo (electrodo positivo) y el arrastre de los cationes en la disolución hacia el ánodo (electrodo negativo), produciendo una doble capa eléctrica en la interfaz entre el electrodo y la disolución. La doble capa eléctrica puede suministrar energía eléctrica.

30

Un condensador de doble capa eléctrica es conocido a partir del documento nº EP0449145 A2. La resistencia interna de un condensador de doble capa eléctrica debe ser tan bajo como resulte posible para obtener un condensador de doble capa eléctrica de elevadas salida y capacidad. Es conocida que se produce una resistencia interna de un condensador a partir de una disolución electrolítica, un electrodo polarizable, un colector y una interfaz entre ellas. Por lo tanto, se ha llevado a cabo un intento de reducir la resistencia interna del condensador mediante la reducción de la resistencia de paso del colector o del electrodo.

35

El documento de patente nº 1 da a conocer un electrodo para un condensador de doble capa eléctrica que comprende una lámina de una lámina de aluminio con un grosor de entre 10 y 50 μm , una capa conductora con un grosor de entre 0,2 y 20 μm y una capa de electrodo con un grosor de entre 80 y 500 μm a su vez. La capa conductora está realizada en un material de recubrimiento conductor que comprende unos polvos de grafito como material conductor y resina de poliamida-imida como ligante.

40

[Documento de patente nº 1] JP-2002-270470-A

45

El documento de patente nº 2 da a conocer un electrodo para un condensador de doble capa eléctrica que comprende una lámina de una capa de electrodo que contiene un material de carbono que presenta una superficie específica de entre 100 y 2.500 m^2/g y una capa altamente conductora que es porosa y presenta una conductividad eléctrica superior a la de la capa de electrodo anteriormente indicada a su vez, en la que la capa de electrodo se encuentra sobre un conector para un electrodo. Se describe que la capa de electrodo que contiene un material de carbono con una superficie específica de entre 100 y 2.500 m^2/g enganchada sobre el colector de un electrodo mediante la utilización de un adhesivo conductor que contiene carbono.

50

[Documento de patente nº 2] JP-2003-309045-A

55

El documento de patente nº 3 da a conocer un colector para un condensador de doble capa eléctrica que comprende: una película que comprende un material conductor y una resina termoplástica, en la que sobre la película hay una capa de baja resistencia eléctrica.

60

[Documento de patente nº 3] JP-2004-31468-A

Divulgación de la invención

Problema que debe resolver la invención

5 Sin embargo, el condensador de doble capa eléctrica convencional, entre ellos los incluidos en los documentos de patente anteriormente indicados, presenta una impedancia interna relativamente grande y resulta insatisfactorio para una carga-descarga rápida.

10 A partir de lo expuesto anteriormente, el objetivo de la invención es producir un colector para un condensador de doble capa eléctrica, un electrodo para un condensador de doble capa eléctrica y un método de preparación de los mismos, para un condensador de doble capa eléctrica que presenta una baja impedancia y una elevada capacidad, y que es de carga y descarga rápidas con una corriente eléctrica elevada.

Medios para resolver el problema

15 Después de que se realizasen todas las investigaciones para conseguir el objetivo, se encontró que la utilización de un compuesto permeable a los iones en lugar de un compuesto convencional como ligante, específicamente la formación de una película que presenta tanto permeabilidad a los iones como conductividad eléctrica, más específicamente la formación de una película que comprende un compuesto permeable a los iones y partículas finas de carbono a sobre un colector convencional (hoja de aluminio, etc.) para un condensador de doble capa eléctrica, puede resultar en la obtención de un condensador de doble capa eléctrica que presenta baja impedancia y elevada capacidad y que puede cargarse y descargarse con rapidez. La invención se llevó a cabo mediante investigaciones posteriores a partir del conocimiento obtenido.

20 La invención proporciona los medios de resolución siguientes.

25 Un colector para un condensador de doble capa eléctrica según la invención definida por las características según la reivindicación 1.

30 La utilización de una disolución o dispersión para la producción de un colector según la invención definida por las características según la reivindicación 7.

35 Un electrodo para una doble capa eléctrica según la invención definida por las características según la reivindicación 9.

El método de producción de un electrodo para un condensador de doble capa eléctrica según la invención definida por las características según la reivindicación 11.

40 Un condensador de doble capa eléctrica según la invención definida por las características según la reivindicación 12.

45 En la descripción, "x 以上" y "y 以下" en japonés incluyen valores límite x e y, respectivamente. Las expresiones "x 未滿" y "y 超" en japonés no incluyen valores límite x e y, respectivamente. Un intervalo "x ~ y" en japonés incluye valores límite x e y.

Efectos de la invención

50 En la invención, un colector para un condensador de doble capa eléctrica, un condensador de doble capa eléctrica que utiliza un electrodo para un condensador de doble capa eléctrica en el que se ha aplicado una capa de electrodo (película b) en el colector puede presentar baja impedancia y capacidad elevada y puede cargarse y descargarse con rapidez con una corriente eléctrica elevada.

55 El colector para un condensador de doble capa eléctrica, el electrodo para el condensador de doble capa eléctrica y el condensador de doble capa eléctrica pueden obtenerse fácilmente mediante el método de producción en la invención.

Breve descripción de los dibujos

60 [figura 1] Ilustración esquemática de la formación en sección del colector para el condensador de doble capa eléctrica obtenido en el Ejemplo 1.

[figura 2] Ilustración esquemática de la formación en sección del electrodo para un condensador de doble capa eléctrica obtenido en el Ejemplo 2.

65

[figura 3] Ilustración de la celda de vidrio para la medición de la permeabilidad a los iones de flúor.

Explicación de los símbolos

- 5 1: lámina de aluminio
- 2: película *a*
- 3: partícula fina de carbono
- 4: compuesto permeable a los iones
- 5: carbono activado *b*
- 10 6: película *b* (capa de electrodo polarizable)
- 7: ligante

Mejor modo de poner en práctica la invención

15 [COLECTOR PARA UN CONDENSADOR DE DOBLE CAPA ELÉCTRICA]

Un colector para un condensador de doble capa eléctrica de un modo preferente de la invención comprende una lámina conductora y una película *a* que comprende un compuesto permeable a los iones y partículas finas de carbono *a* en la que la película *a* se encuentra sobre la lámina.

20 La lámina conductora comprendida en el colector para un condensador de doble capa eléctrica de un modo preferible en la invención incluye no sólo una lámina que no presenta ningún orificio sino también una lámina que presenta un orificio, tal como una lámina de metal punzonable y una lámina con entramado. La lámina conductora no se encuentra particularmente limitada con la condición de que se encuentre realizada en un material conductor, se indica una lámina de metal conductor y una lámina de resina conductora. Puede mencionarse preferentemente de manera específica una lámina de aluminio y una lámina de aleación de aluminio. Se utiliza habitualmente como lámina de aluminio una lámina tal como A1085, A3003 en JIS (por sus siglas en inglés, normas industriales japonesas).

30 Aunque la lámina conductora puede ser lisa, la lámina favorable es una lámina (hoja de grabado) que se ha tornado rugosa mediante un grabado eléctrico, un grabado químico o similar.

35 La lámina conductora no se encuentra particularmente limitada, presentando habitualmente un grosor de entre 5 µm y 100 µm. El grosor es tan delgado que la resistencia mecánica resulta insuficiente y resulta fácil romper la lámina conductora. El grosor es tan elevado que la lámina conductora desaprovecha en gran medida el volumen al conductor de doble capa eléctrica y resulta posible reducir la capacidad eléctrica por unidad de volumen del conductor.

40 Una película *a* comprendida en el colector en un modo preferible de la invención comprende una partícula fina de carbono *a* y un compuesto permeable a los iones.

45 La partícula fina de carbono *a* utilizada en la invención es una partícula fina conductora que contiene carbono como constituyente principal. El negro de acetileno, el negro Ketjen, la fibra de carbono crecida en fase de vapor, el grafito (plomo negro) y similares son favorables para la partícula fina de carbono *a*.

La partícula fina de carbono *a* preferentemente presenta una resistencia eléctrica de $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ de los polvos compactos de 100%. La partícula fina de carbono *a* puede utilizarse sola o en combinación con por lo menos dos.

50 La partícula fina de carbono *a* no se encuentra particularmente limitada por el tamaño de la partícula, preferentemente es de entre 10 nm y 50 µm, más preferentemente de entre 10 nm y 100 nm de tamaño de partícula medio en volumen.

55 La partícula fina de carbono *a* puede ser de forma esférica, preferentemente es de forma acicular o cilíndrica (forma anisotrópica). La partícula fina de carbono anisotrópica *a* presenta una relación superficie a peso elevada, permitiendo incrementar el área de contacto con una lámina conductora, la lámina de carbono activado *b* siguiente, y de esta manera sucesivamente, de manera que la conductividad eléctrica entre una lámina de aluminio y la lámina de carbono activado *b* puede incrementarse incluso con una partícula fina de carbono de pequeño tamaño *a*. Se menciona como partícula fina de carbono anisotrópica *a* un nanotubo de carbono o una nanofibra de carbono. El nanotubo de carbono o la nanofibra de carbono de diámetro de fibra de habitualmente 0,001 a 0,5 µm, preferentemente de 0,003 a 0,2 µm, y una longitud de fibra de habitualmente 1 a 100 µm, preferentemente de 1 a 30 µm, resulta favorable para incrementar la conductividad. Las partículas finas conductoras, tales como las de carburo metálico y de nitruro metálico, pueden utilizarse conjuntamente con la partícula fina de carbono *a*.

65

El compuesto permeable a los iones utilizado en la invención no se encuentra particularmente limitado con la condición de que presente la propiedad de permeabilidad a los iones.

5 Resulta preferible un compuesto permeable a los iones con una permeabilidad a los iones elevada. Específicamente, el compuesto permeable a los iones que presenta una permeabilidad a los iones flúor de 1×10^{-2} S/cm o superior resulta favorable. Puede determinarse la permeabilidad a los iones flúor de la manera siguiente. Se disuelve el compuesto permeable a los iones en agua o en N-metilpirrolidona para ajustar la viscosidad, se aplica sobre un sustrato y se seca durante 5 minutos a 150°C en una atmósfera de aire con el fin de obtener una película delgada (película permeable a los iones). La película delgada se pela del sustrato para medir el grosor d [µm]. Tal como se muestra en la fig. 3, se llena una celda de vidrio de calibre 6 cm y profundidad de 7,5 cm con 212 cm³ agua pura a una temperatura de 25°C y con una conductividad eléctrica σ_0 [S/cm], y la celda de vidrio se sella con la película delgada anteriormente indicada. Sobre la película delgada anteriormente indicada, se ponen en contacto 3,18 cm³ (diámetro: 4,5 cm, altura: 2 mm) de una disolución de ácido fluorhídrico a una temperatura de 25°C y con una concentración de 0,005% en masa, en 15,9 cm² de área de contacto durante 60 segundos. Se separa la película delgada de la celda de vidrio y se mide la conductividad eléctrica σ_1 [S/cm] del agua pura en la celda. Se calcula la permeabilidad iónica T [S/cm] mediante la fórmula proporcionada a continuación, con la conductividad eléctrica σ_0 del agua pura en el sellado y la conductividad eléctrica σ_1 del agua pura después de la puesta en contacto con la disolución de ácido fluorhídrico.

$$20 \quad T = (\sigma_1 - \sigma_0) \times d / 0,1$$

Además, el compuesto permeable a los iones preferentemente presenta un peso molecular medio en número de 50.000 o inferior.

25 El compuesto permeable a los iones utilizado en la invención preferentemente es un compuesto no hinchable con un disolvente orgánico. Además, el compuesto permeable a los iones preferentemente es un compuesto que no se separa en un ensayo de pelado por fricción con un disolvente orgánico. Resulta preferible que la película no se hinche o disuelva en la disolución electrolítica, ya que puede utilizarse un disolvente orgánico para la disolución electrolítica de un condensador de doble capa eléctrica.

30 La hinchabilidad con un disolvente orgánico se estima a partir de si la película de compuesto permeable a los iones se hincha o no después de sumergir la película en el disolvente orgánico (30°C) utilizado para la disolución electrolítica durante 60 minutos.

35 En el ensayo de desprendimiento por fricción con disolvente orgánico, se frota la superficie de la película de compuesto permeable a los iones con un trapo embebido con disolvente orgánico 10 veces a una carga de 100 g y después se observa si la película se separa o no.

Se mencionan polisacáridos o polisacáridos entrecruzados como compuesto permeable a los iones favorable.

40 Los polisacáridos son compuestos de alto peso molecular en los que se han polimerizado muchos monosacáridos (incluyendo productos de sustitución de monosacáridos o derivados de monosacáridos) mediante enlaces glucosídicos. Los polisacáridos se resuelven en muchos monosacáridos mediante hidrólisis. Los polisacáridos se describen habitualmente como polímeros de 10 o más monosacáridos. Los polisacáridos pueden presentar sustituyentes y entre ellos se incluyen polisacáridos (aminoazúcares) en los que el grupo amino se ha sustituido por un grupo hidroxilo alcohol, productos de sustitución con un grupo carboxilo o alquilo, productos de desacetilación de polisacáridos y similares. Los polisacáridos pueden ser cualesquiera de entre homopolisacáridos y heteropolisacáridos.

50 Se mencionan como polisacáridos, agarosa, amilosa, amilopectina, arabano, arabinano, arabino-galactano, ácido algínico, inulina, carragenano, galactanos, galactosamina (condrosamina), glucano, xilano, xiloglucano, carboxialquilquitina, quitina, glucógeno, glucomanano, queratán sulfato, ácido colomínico, condroitín sulfato A, condroitín sulfato B, condroitín sulfato C, celulosa, dextrano, almidón, ácido hialurónico, fructano, ácido pectínico, sustancia pectínica, ácido heparínico, heparina, hemicelulosa, pentosano, β -1,4'-manano, α -1,6'-manano, liquenina, levano, lentinano, quitosano y similares. De entre ellos resulta preferible la quitina y el quitosano.

60 Como reticulante utilizado para entrecruzar polisacáridos, resulta favorable cualquiera de entre acrilamida, acrilonitrilo, quitosano-pirrolidona-carboxilato, hidroxipropil-quitosano, anhídrido ftálico, anhídrido maleico, anhídrido trimelítico, anhídrido piromelítico y anhídrido ácido.

Más específicamente, como compuesto permeable a los iones se menciona un polímero entrecruzado de celulosa mediante acrilamida, polímero entrecruzado de celulosa mediante quitosano-pirrolidona-carboxilato, quitosano o quitina entrecruzado con los reticulantes, polisacáridos entrecruzados con aditivos a base de acrilato o anhídrido ácido y similares. El compuesto permeable a los iones puede utilizarse solo o en combinación con por lo menos dos.

En la película *a*, la proporción en masa del compuesto permeable a los iones y la partícula fina de carbono *a* (=compuesto permeable a los iones/partícula fina de carbono *a*) preferentemente es de entre 20/80 y 99/1, más preferentemente de entre 40/60 y 90/10.

5 La película *a* puede comprender carbono activado *a* en caso necesario. El carbono activado *a* comprendido en la película *a* incrementa la capacidad eléctrica del condensador de doble capa eléctrica. El carbono activado *a* puede seleccionarse de entre los indicados como el carbono activado *b* siguiente.

10 La película *a* no se encuentra particularmente limitada por el método de formación. Por ejemplo, el compuesto permeable a los iones, la partícula fina de carbono *a*, y opcionalmente el carbono activado *a* se dispersan o se disuelven en disolvente para preparar la composición; la composición puede aplicarse sobre una lámina conductora y secarse para formar una película *a*.

15 El procedimiento de moldeo, el procedimiento de recubrimiento con barra, el procedimiento de sumersión, el procedimiento de impresión y similares se mencionan como modos de aplicación. De esta manera, el procedimiento de recubrimiento con barra y el procedimiento de moldeo resultan favorables en vista del fácil control del grosor de la película.

20 El disolvente utilizado en la composición no se encuentra particularmente limitado con la condición de que pueda dispersar o disolver el compuesto permeable a los iones y la partícula fina de carbono *a*. El disolvente preferentemente se añade de manera que constituya entre 10% en masa y 100% en masa de contenido de sólidos de la composición con el fin de ajustar la viscosidad de la misma. Se elimina prácticamente el 100% del disolvente mediante secado tras la aplicación.

25 Tras el secado, la película *a* preferentemente se cura por calor. El compuesto permeable a los iones que comprende polisacáridos o polisacáridos entrecruzados contiene material curable mediante calentamiento. El reticulante anteriormente indicado puede añadirse adicionalmente a la composición con el fin de endurecer la película *a*.

30 El grosor de la película *a* preferentemente no es inferior a 0,01 μm y no superior a 50 μm , más preferentemente no inferior a 0,1 μm y no superior a 10 μm . El grosor es tan delgado para no resulta adecuado para obtener el efecto deseado, tal como una reducción de la resistencia interna. El grosor es tan elevado que la película *a* desaprovecha en gran medida el volumen en el condensador de doble capa eléctrica y la capacidad eléctrica por unidad de volumen del condensador puede reducirse.

35 Resulta preferido que la película *a* se adhiera a la lámina conductora sin despegarse, específicamente la película *a* no se desprende en un ensayo de desprendimiento de cinta (JIS n° D0202-1988).

[ELECTRODO PARA CONDENSADOR DE DOBLE CAPA ELÉCTRICA]

40 Un electrodo para un condensador de doble capa eléctrica de un modo preferible de la invención comprende el colector anteriormente indicado para un condensador de doble capa eléctrica y una película *b* que comprende un ligante, una partícula fina de carbono *b* y un carbono activado *b*, en el que la película *b* se encuentra sobre la película *a* en el colector.

45 La película *b* comprendida en el electrodo para un condensador de doble capa eléctrica de un modo preferible de la invención comprende un ligante, una partícula fina de carbono *b* y un carbono activado *b*.

50 El ligante es un ligante conocido que se utiliza en un electrodo para un condensador de doble capa eléctrica. Se indican como ligantes, fluoruro de polivinilideno, poli-tetrafluoro-etileno, caucho de estireno-butadieno y similares. El ligante líquido es favorable para la mezcla con el carbono activado *b* siguiente, y de esta manera sucesivamente, en el que el ligante líquido es una dispersión o disolución de ligante en un disolvente, tal como N-metilpirrolidona, xileno y agua. La película *b* puede contener el compuesto permeable a los iones anteriormente indicado.

55 El carbono activado *b* preferentemente presenta una superficie específica elevada a fin de incrementar la capacidad eléctrica. Específicamente, el carbono activado *b* presenta una superficie específica BET de entre preferentemente 800 y 2.500 m^2/g . El carbono activado *b* presenta un tamaño de partícula medio (D50) preferentemente de entre 1 μm y 50 μm . El tamaño de partícula medio (D50) de un carbono activado es un tamaño de partícula acumulado a 50% medido por una medida de distribución de los tamaños de partícula de Microtrac.

60 El carbono activado *b* puede utilizar un carbono activado conocido. Por ejemplo, se menciona el carbono activado de cáscara de coco, el carbono activado fibroso y similares. El carbono activado no se encuentra particularmente limitado por el método de activación y el carbono activado puede obtenerse mediante un procedimiento de activación en fase vapor o un procedimiento de activación química o similares. El carbono

5 activado obtenido mediante un procedimiento de activación con álcali (carbono activado con álcali) resulta favorable para obtener un condensador de elevada capacidad. El carbono activado con álcali puede obtenerse mediante calentamiento de cáscara de coco, coque, polímero carbonizado, coque grafitizable duro o coque de fácil grafitización en presencia de compuesto de metal alcalino. Un coque de fácil grafitización, por ejemplo se utiliza el coque obtenido mediante calentamiento de brea, tal como brea basada en petróleo, brea basada en carbón o un constituyente soluble en disolvente orgánico de los mismos, o coque de compuesto de cloruro de polivinilo. Se mencionan como compuesto de metal alcalino, hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato potásico y similares.

10 El carbono activado *b* utilizado en la invención preferentemente es de entre 0,3 g/cm³ y 0,9 g/cm³ de densidad aparente endurecida (densidad compactada). La densidad volumétrica endurecida es tan pequeña que se reduce la densidad de empaquetamiento y resulta posible reducir la capacidad eléctrica por unidad de volumen o por celda de conductor de doble capa eléctrica. La densidad volumétrica endurecida es tan grande que se reduce la capacidad eléctrica por unidad de peso y es probable que se reduzca el volumen contenido de disolución electrolítica, resultando en la caída de la tasa de retención de la capacidad.

15 La proporción en masa de ligante *a* carbono activado *b* (=ligante / carbono activado *b*) en la película *b* preferentemente es de entre 50/50 y 1/99, más preferentemente de entre 30/70 y 3/97.

20 La partícula fina de carbono *b* es la misma que la ejemplificada como la partícula fina de carbono *a* anteriormente indicada. Específicamente, puede utilizarse negro de acetileno, negro Ketjen, fibra de carbono crecida en fase vapor, grafito (plomo negro) y similares como partícula fina de carbono *b*. La película *b* preferentemente contiene entre 2% y 10% en masa de partícula fina de carbono *b*.

25 El grosor de la película *b* puede ajustarse según la capacidad eléctrica deseada y preferentemente no es inferior a 10 μm y no es superior a 500 μm.

30 La película *b* no se encuentra particularmente limitada por el método de formación. Por ejemplo, el ligante, la partícula fina de carbono *b* y el carbono activado *b* se dispersan o se disuelven en disolvente para preparar la composición; la composición puede aplicarse sobre la película *a* y secarse para formar la película *b*.

35 El procedimiento de moldeo, de recubrimiento con barra, de sumersión, de impresión y similares se mencionan como modos de aplicación. De esta manera, el procedimiento de recubrimiento y el de moldeo resultan favorables en vista del fácil control del grosor de la película.

40 El disolvente utilizado en la composición no se encuentra particularmente limitado con la condición de que pueda dispersar o disolver el ligante, la partícula fina de carbono *b* y el carbono activado *b*. Preferentemente se añade la cantidad apropiada de disolvente con el fin de ajustar la viscosidad de la composición. Se elimina prácticamente el 100% del disolvente mediante secado después de la aplicación.

[CONDENSADOR DE DOBLE CAPA ELÉCTRICA]

45 Un condensador de doble capa eléctrica de un modo preferible de la invención comprende el electrodo anteriormente indicado para el condensador de doble capa eléctrica, un separador apilado sobre el electrodo y una disolución electrolítica en el que están sumergidos el electrodo y el separador.

50 En el condensador de doble capa eléctrica puede utilizarse cualquiera de entre la disolución electrolítica no acuosa y la disolución electrolítica acuosa conocidas de la técnica anterior a modo de disolución electrolítica. Además, como otro electrolito puede utilizarse adicionalmente un electrolito sólido de alto peso molecular a modo de electrolito no acuoso, un electrolito de gel polímero y líquido iónico.

A modo de disolución electrolítica acuosa se menciona disolución acuosa de ácido sulfúrico, disolución acuosa de sulfato sódico, disolución acuosa de hidróxido sódico y similares.

55 A modo de disolución electrolítica no acuosa se menciona una disolución electrolítica que comprende: sales de amonio cuaternario o sales de fosfonio cuaternario que utilizan como electrolito que comprende cationes representados por R¹R²R³R⁴N⁺ o R¹R²R³R⁴P⁺ (R¹, R², R³ y R⁴ son, respectivamente, grupos alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o grupos alilos) y aniones tales como BF₄⁻, PF₆⁻ y ClO₄⁻, y disolventes de carbonato no acuosos, tales como carbonato de etileno y carbonato de propileno, que utilizan a modo de disolvente. El electrolito y el disolvente pueden, respectivamente, utilizarse solos o en combinación de dos o más.

60 El separador apilado sobre el electrodo puede ser un separador poros permeable a los iones. Por ejemplo, puede utilizarse preferentemente una película de polietileno microporosa, una película de polipropileno microporosa, un tejido no tejido de polietileno, un tejido no tejido de polipropileno, un tejido no tejido mezclado con fibra de vidrio y similares.

El condensador de doble capa eléctrica de la invención puede ser cualquiera de entre un condensador de tipo botón con una pareja de láminas de electrodo entre las que se interpone un separador y en el que las láminas de electrodo se introducen en una caja metálica con disolución electrolítica; un condensador de tipo bobina con una pareja de electrodos entre los que se interpone un separador enrollado; un condensador de tipo lámina con una multiplicidad de electrodos en que el separador se encuentra interpuesto entre los electrodos apilados, y similares.

El condensador de doble capa eléctrica de un modo preferente de la invención puede aplicarse a sistemas de suministro de energía. El condensador de doble capa eléctrica de la invención puede aplicarse a un sistema de suministro de energía para un coche, tal como un automóvil o vehículo ferroviario, un sistema de suministro de energía para un barco, un sistema de suministro de energía para un avión, un sistema de suministro de energía para equipos electrónicos móviles, tales como teléfonos móviles, terminales informáticas móviles y calculadoras electrónicas móviles, un sistema de suministro de energía para el trabajo ofimático, un sistema de suministro de energía para un sistema de generación de energía, tal como un sistema de generación de energía de batería solar, un sistema de generación de energía eólica y un sistema de celdas de combustible, un aparato de comunicación y una etiqueta electrónica y similares.

Ejemplos

Los ejemplos y ejemplos comparativos siguientes se muestran con el fin de explicar la invención de manera concreta. La invención no se encuentra limitada por los ejemplos siguientes.

[Ejemplo 1]

Se obtuvo una lámina de aluminio (A1085 en JIS) con un grosor de 30 μm . Se obtuvo un compuesto permeable a los iones obtenido mediante entrecruzamiento de un quitosano a modo de polisacárido con anhídrido piromelítico. El compuesto permeable a los iones presentaba un peso molecular medio en número de 35.000 según medición mediante cromatografía de permeación en gel (CPG). El compuesto permeable a los iones presentaba una permeabilidad iónica de $2,05 \times 10^{-2}$ S/cm ($\sigma_0 = 4,54 \times 10^{-6}$ S/cm, $\sigma_1 = 33,5 \times 10^{-6}$ S/cm, grosor de la película $d = 71 \mu\text{m}$).

El compuesto permeable a los iones, la partícula fina de carbono *a* (negro de acetileno: tamaño de partícula medio de 40 nm) y una proporción en masa de agua de 40:40:20 se mezclaron y se amasaron para obtener una pasta.

Se aplicó la pasta a la lámina de aluminio mediante el método de moldeo con un aplicador (hueco: 10 μm); se secó durante 3 minutos al aire a 180°C para formar una película *a* que comprendía el compuesto permeable a los iones y la partícula fina de carbono *a* sobre la lámina de aluminio, permitiendo obtener un colector para el condensador de doble capa eléctrica.

La película *a* tras el secado presentaba un grosor de 5 μm y el contenido de partícula fina de carbono *a* en la película *a* era de 60% en masa. Se midió la conductividad eléctrica con un aparato de ensayo normal y se comprobó que la conductividad eléctrica era suficiente.

La FIG. 1 es una ilustración esquemática de la formación vista en sección del colector obtenido a partir de lo anteriormente expuesto. Tal como se muestra en la FIG.1, en el colector para un condensador de doble capa eléctrica de la invención la película *a* (2) ha sido laminada sobre la lámina de aluminio (1). La partícula fina de carbono (3) y el compuesto permeable a los iones (4) están incluidos en la película *a* (2).

[Ejemplo 2]

Una pasta que comprendía un carbono activado, partícula fina de carbono *b*, ligante y disolvente según la composición anteriormente indicada se aplicó en el colector obtenido mediante el EJEMPLO 1, a fin de formar una capa de electrodo polarizable (película *b*) que comprendía el carbono activado como ingrediente principal con un grosor de 200 μm , que permitió preparar un electrodo para un condensador de doble capa eléctrica.

Carbono activado: carbono activado con álcali con una superficie específica de 1.500 m^2/g 85 partes en masa
 Partícula fina de carbono *b*: negro de acetileno (tamaño de partícula medio: 40 nm) 5 partes en masa
 Ligante: fluoruro de polivinilideno (PVDF, por sus siglas en inglés) 10 partes en masa
 Solvente: N-metil-2-pirrolidona (NMP) 8,5 partes en masa (10% en masa respecto al carbono activado)

Electrodo para un condensador de doble capa eléctrica se estampó en dos electrodos discoidales que presentaban un diámetro de 20 mm que se montaron en un recipiente de condensador para su evaluación. Los dos electrodos se apilaron e manera que se interpuso un separador entre los mismos y se introdujeron en el recipiente del condensador para su evaluación. Se vertió una disolución electrolítica orgánica en el recipiente

para sumergir los electrodos, etc. Finalmente, el recipiente se tapó para constituir un condensador de doble capa eléctrica para la evaluación.

5 A modo de disolución electrolítica orgánica se utilizó "LIPASTE-P/EAFIN" (1 mol/l), marca comercial producida por TOMIYAMA PURE CHEMICAL INDUSTRIES LTD., que comprende carbonato de propileno como disolvente y $(C_2H_5)_4NBF_4$ como electrolito.

10 La FIG. 2 es una ilustración esquemática de la formación vista en sección del electrodo obtenido a partir de lo anteriormente expuesto. Tal como se muestra en la FIG. 2, el electrodo para el condensador de doble capa eléctrica de la invención es que la película *a* (2) se lamina sobre la lámina de aluminio (1) y la película *b* (6) se lamina adicionalmente sobre la película *a*. El ligante (7), el carbono activado (5) y la partícula fina de carbono *b* (3) están incluidos en la película *b* (6).

15 Se determinó la impedancia y la capacidad eléctrica del condensador de doble capa eléctrica obtenidos mediante lo anteriormente expuesto. Se muestran los resultados en la Tabla 1.

20 Se midió la impedancia a 1 kHz con un medidor de impedancia (PAN110-5AM) producido por KIKUSUI ELECTRONICS CORPORATION. Se midió la capacidad eléctrica mediante operaciones de carga y descarga entre 0 V y 2,5 V a una densidad de corriente de 1,59 mA/cm² con una unidad de carga-descarga (HJ-101SM6) producida por HOKUTO DENKO CORPORATION. Se calculó la capacidad eléctrica por celda (F/celda) del condensador de doble capa eléctrica a partir de la curva de la propiedad de descarga en la segunda operación de descarga a corriente constante.

25 Se determinó una tasa de retención de la capacidad eléctrica a partir de la fórmula siguiente: (capacidad eléctrica de la operación del vigésimo ciclo) / (capacidad eléctrica de la operación del vigésimo ciclo) x 100.

30 Tal como se muestra en la Tabla 1, un condensador de doble capa eléctrica obtenido mediante la utilización del colector de la invención presenta una baja impedancia, una elevada capacidad eléctrica por celda y una buena tasa de retención.

[Ejemplo 3]

35 Se obtuvo un colector para un condensador de doble capa eléctrica del mismo modo que en el EJEMPLO 1, excepto en que la partícula fina de carbono *a* (negro de acetileno) utilizada en el EJEMPLO 1 se sustituyó por una fibra de carbono crecida en fase vapor (VGCF, por sus siglas en inglés (marca comercial registrada), producidas por SHOWA DENKO K.K., longitud de fibra: 20 μm). Se obtuvo un electrodo para un condensador de doble capa eléctrica y un condensador de doble capa eléctrica de la misma manera que en el EJEMPLO 2, excepto en que se utilizó el colector. Se muestran los resultados en la Tabla 1.

[Ejemplo 4]

40 Se obtuvo un electrodo para un condensador de doble capa eléctrica y un condensador de doble capa eléctrica de la misma manera que en el EJEMPLO 2, excepto en que la partícula fina de carbono *b* (negro de acetileno) utilizada en el EJEMPLO 2 se sustituyó por una fibra de carbono crecida en vapor (VGCF (marca comercial registrada), producida por SHOWA DENKO K.K., longitud de fibra: 20 μm). Se muestran los resultados en la Tabla 1.

[Ejemplo 5]

50 Se obtuvo un compuesto permeable a iones obtenido mediante entrecruzamiento de una quitina como polisacárido con anhídrido maleico. El compuesto permeable a los iones presentaba un peso molecular medio en número de 30.000 según la medición de cromatografía de permeación en gel (CPG). Se preparó una pasta del mismo modo que en el EJEMPLO 1, excepto en que se utilizó el compuesto permeable a los iones anteriormente indicado, permitiendo obtener un colector que comprendía una película que comprendía el compuesto permeable a los iones y una partícula fina de carbono, y lámina de aluminio.

55 Se obtuvo un condensador de doble capa eléctrica del mismo modo que en el EJEMPLO 2, excepto en que se utilizó el colector. Se determinaron de la misma manera la capacidad eléctrica, la tasa de retención, la resistencia interna y la impedancia. Se muestran los resultados en la Tabla 1.

[Ejemplo 6]

60 Se obtuvo una pasta de la misma manera que en el EJEMPLO 1, excepto en que la lámina de aluminio (A1085) utilizada en el EJEMPLO 1 se sustituyó por la lámina de aluminio (A3003) y el compuesto permeable a los iones se sustituyó por un compuesto (peso molecular medio en número de 31.000 según la medición de CPG) obtenido mediante entrecruzamiento de quitosano como polisacárido con acrilonitrilo, permitiendo obtener un colector que

comprendía una película que comprendía un compuesto permeable a los iones y una partícula fina de carbono, y una lámina de aluminio.

5 Se obtuvo un condensador de doble capa eléctrica de la misma manera que en el EJEMPLO 2, excepto en que se utilizó el colector. La capacidad eléctrica, la tasa de retención, la resistencia interna y la impedancia se determinaron de manera similar. Se muestran los resultados en la Tabla 1.

[Ejemplo 7]

10 Se obtuvo una pasta de la misma manera que en el EJEMPLO 1, excepto en que el compuesto permeable a los iones utilizado en el EJEMPLO 1 se sustituyó por un compuesto (peso molecular medio en número de 22.000 según la medición de CPG) obtenido mediante entrecruzamiento de quitosano como polisacárido con anhídrido trimelítico, permitiendo obtener un colector que comprendía una película que comprendía un compuesto permeable a los iones y una partícula fina de carbono, y una lámina de aluminio.

15 Se obtuvo un condensador de doble capa eléctrica de la misma manera que en el EJEMPLO 2, excepto en que se utilizó el colector. La capacidad eléctrica, la tasa de retención, la resistencia interna y la impedancia se determinaron de manera similar. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

20 [Ejemplo 8]

Se obtuvo un compuesto permeable a los iones mediante entrecruzamiento de un quitosano como polisacárido con acrilonitrilo. Se evaluó una película con un grosor de 0,5 μm del compuesto permeable a los iones mediante ensayo de desprendimiento de cinta. No se desprendió ninguno de los 100 cuadrados. El compuesto permeable a los iones presentaba un peso molecular medio en número de 26.000 según la medición mediante CPG.

25 Se preparó una pasta de la misma manera que en el EJEMPLO 1, excepto en que el compuesto anteriormente indicado, obtenido mediante entrecruzamiento de quitosano con acrilonitrilo, y el compuesto obtenido mediante entrecruzamiento de quitosano con anhídrido trimelítico (peso molecular medio en número de 22.000 según la medición de CPG) se utilizaron conjuntamente, permitiendo obtener un colector que comprendía una película que comprendía el compuesto permeable a los iones y una partícula fina de carbono, y una lámina de aluminio.

30 Se obtuvo un condensador de doble capa eléctrica de una manera similar a la del EJEMPLO 2. Se determinaron de manera similar la capacidad eléctrica, la tasa de retención, la resistencia interna y la impedancia. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

35 [Ejemplo comparativo 1]

Se obtuvo un colector para un condensador de doble capa eléctrica de la misma manera que en el EJEMPLO 1, excepto en que no se utilizó la partícula fina de carbono a, es decir, se utilizó una disolución que sólo comprendía un compuesto permeable a los iones y agua en lugar de la pasta utilizada en el EJEMPLO 1. Se muestran los resultados en la Tabla 2. Al medir la conductividad eléctrica con un aparato de ensayo normal, no se produjo desplazamiento de electricidad.

45 [Ejemplo comparativo 2]

Se obtuvo un electrodo para un condensador de doble capa eléctrica y un condensador de doble capa eléctrica de la misma manera que en el EJEMPLO 2, excepto en que se utilizó lámina de aluminio realizada en A1085 con la superficie de la lámina grabada, en lugar del colector utilizado en el EJEMPLO 2. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

50 [Ejemplo comparativo 3]

Se preparó un condensador de doble capa eléctrica de la misma manera que en los EJEMPLOS 1 y 2, excepto en que el compuesto permeable a los iones se sustituyó por PVDF. La permeabilidad del PVDF era de $0,81 \times 10^{-2}$ S/cm ($\sigma_0 = 4,54 \times 10^{-6}$ S/cm, $\sigma_1 = 6,42 \times 10^{-6}$ S/cm, grosor de la película $d = 433 \mu\text{m}$). Se determinó la tasa de retención y la resistencia interna bajo las mismas condiciones que en el EJEMPLO 2. Se muestran los resultados en la Tabla 2. La superficie del colector se peló ampliamente al frotar la superficie con un trapo embebido con carbonato de propileno, aunque resultó posible producir el condensador de doble capa eléctrica. Aunque el condensador de doble capa eléctrica obtenido en el EJEMPLO COMPARATIVO 3 presenta buenas propiedades iniciales, se preveía que el condensador no soportaría el funcionamiento a largo plazo.

60 [Ejemplo comparativo 4]

65 Se preparó un condensador de doble capa eléctrica de la misma manera que en los EJEMPLOS 1 y 2, excepto en que el compuesto permeable a los iones se sustituyó por ligante PVA (alcohol polivinílico). Se determinó la

tasa de retención y la resistencia interna bajo las mismas condiciones que en el EJEMPLO 2. Se muestran los resultados en la Tabla 2. La superficie del colector se peló ampliamente en el ensayo de desprendimiento de cinta, siendo el resultado igual al del EJEMPLO COMPARATIVO 3, aunque resultó posible producir el condensador de doble capa eléctrica. Aunque el condensador de doble capa eléctrica obtenido en el EJEMPLO COMPARATIVO 4 presentaba buenas propiedades iniciales, se preveía que el condensador no soportaría el funcionamiento a largo plazo.

5

[Tabla 1]

	Película a		Película b	Ensayo de conductividad con aparato de ensayo	Impedancia (Ω)	Capacidad eléctrica (F/celda)	Tasa de retención (%)
	Partícula fina de carbono a	Compuesto permeable a los iones	Partícula fina de carbono b				
Ej. 1	Negro de acetileno	Quitosano-anhídrido piromelítico	-	conductor	-	-	-
Ej. 2	Negro de acetileno	Quitosano-anhídrido piromelítico	Negro de acetileno	conductor	1,51	1,69	98
Ej. 3	VGCF	Quitosano-anhídrido piromelítico	Negro de acetileno	Conductor	1,54	1,20	98
Ej. 4	Negro de acetileno	Quitosano-anhídrido piromelítico	VGCF	Conductor	1,39	1,79	99
Ej. 5	Negro de acetileno	Quitina-anhídrido maleico	Negro de acetileno	Conductor	1,39	1,72	98
Ej. 6	Negro de acetileno	Quitosano-acrilonitrilo	Negro de acetileno	conductor	1,51	1,69	98

10

[Tabla 2]

	Película a		Película b	Ensayo de conductividad con aparato de ensayo	Impedancia (Ω)	Capacidad eléctrica (F/celda)	Tasa de retención (%)
	Partícula fina de carbono a	Compuesto permeable a iones	Partícula fina de carbono b				
Ej. 7	Negro de acetileno	Quitosano-anhídrido trimelítico	Negro de acetileno	conductor	1,52	1,68	98
Ej. 8	Negro de acetileno	Quitosano-anhídrido trimelítico + quitosano-acrilonitrilo	Negro de acetileno	Conductor	1,53	1,72	98
Ej. comp. 1	-	Quitosano-anhídrido piromelítico	-	Aislante	-	-	-
Ej. comp. 2	-	-	Negro de acetileno	Conductor	4,32	1,22	97
Ej. comp. 3	Negro de acetileno	PVDF	Negro de acetileno	Conductor	17,0	1,65	80
Ej. comp. 4	Negro de acetileno	PVA	Negro de acetileno	Conductor	15,2	1,62	70

15

Según las Tablas 1 y 2, es conocido que cualesquiera condensadores de doble capa eléctrica (EJEMPLOS) con el colector para un condensador de doble capa eléctrica de la invención presentan una impedancia más baja, una capacidad eléctrica más elevada y una tasa de retención más excelente que los EJEMPLOS COMPARATIVOS. El condensador de la invención puede cargarse y descargarse con una corriente eléctrica grande (es decir, es cargable/descargable rápidamente) y se considera que el condensador de la invención presenta un mayor rendimiento que el condensador de doble capa eléctrica convencional.

5 Aunque se desconocen los mecanismos por los que el condensador de doble capa eléctrica de la invención presenta baja impedancia y elevada capacidad eléctrica, se cree que el compuesto permeable a los iones y la partícula fina de carbono conductor *a* en la película *a* ayuda al movimiento de los iones y electrones, respectivamente, resultando en el desplazamiento sin obstáculos de iones y electrones entre la capa de electrodo polarizable (película *b*) y la lámina conductora (hoja de aluminio).

REIVINDICACIONES

1. Colector para un condensador de doble capa eléctrica que comprende:
- 5 una lámina conductora (1) y una película *a* (2) sobre la lámina conductora (1),
presentando la película *a* (2) un grosor de 0,1 µm a 10 µm y comprendiendo un polisacárido (4) que puede estar reticulado y unas partículas finas de carbono *a* (3);
- 10 en el que la partícula fina de carbono *a* (3) presenta un tamaño de partícula medio en volumen de 10 nm a 50 µm, o
- 15 la partícula fina de carbono *a* (3) comprende un nanotubo de carbono o una nanofibra de carbono que presenta un diámetro de fibra de 0,001 µm a 0,5 µm y una longitud de fibra de 1 µm a 100 µm.
2. Colector para un condensador de doble capa eléctrica según la reivindicación 1, en el que el polisacárido es el quitosano o la quitina.
3. Colector para un condensador de doble capa eléctrica según la reivindicación 1 o 2, en el que el polisacárido es un polisacárido reticulado por cualquiera de entre acrilamida, acrilonitrilo, carboxilato de quitosano pirrolidona, hidroxipropilquitosano y anhídrido ácido.
- 20 4. Colector para un condensador de doble capa eléctrica según la reivindicación 3, en el que el anhídrido ácido es cualquiera de entre anhídrido ftálico, anhídrido maleico, anhídrido trimelítico y anhídrido piromelítico.
- 25 5. Colector para un condensador de doble capa eléctrica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la partícula fina de carbono *a* (3) es por lo menos uno de entre negro de acetileno, negro Ketjen, fibra de carbono desarrollada en fase vapor y grafito.
- 30 6. Colector para un condensador de doble capa eléctrica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la proporción en masa del polisacárido respecto a las partículas finas de carbono *a* es de 20/80 a 99/1.
7. Utilización de una disolución o una dispersión para producir un colector para un condensador de doble capa eléctrica que comprende una lámina conductora (1) y una película *a* (2) sobre la lámina conductora (1) y presentando la película *a* (2) un grosor de 0,1 µm a 10 µm, comprendiendo la disolución o la dispersión el polisacárido (4) que puede estar reticulado, unas partículas finas de carbono *a* (3) y un disolvente;
- 35 en la que la partícula fina de carbono *a* (3) presenta un tamaño de partícula medio en volumen de 10 nm a 50 µm, o
- 40 la partícula fina de carbono *a* (3) comprende un nanotubo de carbono o una nanofibra de carbono que presenta un diámetro de fibra de 0,001 µm a 0,5 µm y una longitud de fibra de 1 µm a 100 µm.
8. Utilización de una disolución o una dispersión según la reivindicación 7, en la que la disolución o la dispersión presenta un contenido de sólidos de 10% en masa a 100% en masa.
- 45 9. Electrodo para un condensador de doble capa eléctrica que comprende el colector para un condensador de doble capa eléctrica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y la película *b* (6), y comprendiendo la película *b* (6) un ligante (7), unas partículas finas de carbono *b* (3), y un carbono activado *b* (5), en el que la película *b* (6) se encuentra sobre la película *a* (2).
- 50 10. Electrodo para un condensador de doble capa eléctrica según la reivindicación 9, en el que la partícula fina de carbono *b* (3) es por lo menos uno de entre negro de acetileno, negro Ketjen, fibra de carbono desarrollada en fase vapor y grafito.
- 55 11. Procedimiento de producción de un electrodo para un condensador de doble capa eléctrica que comprende las etapas de:
- 60 revestir con una disolución o dispersión de un ligante, unas partículas finas de carbono *b* (3), un carbono activado *b* (5) y un disolvente la película *a* (2) del colector para un condensador de doble capa eléctrica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y secar el revestimiento para formar una película *b* (6).
12. Condensador de doble capa eléctrica que comprende:
- 65 el electrodo para un condensador de doble capa eléctrica según la reivindicación 9, un separador y una disolución electrolítica.

FIG. 1

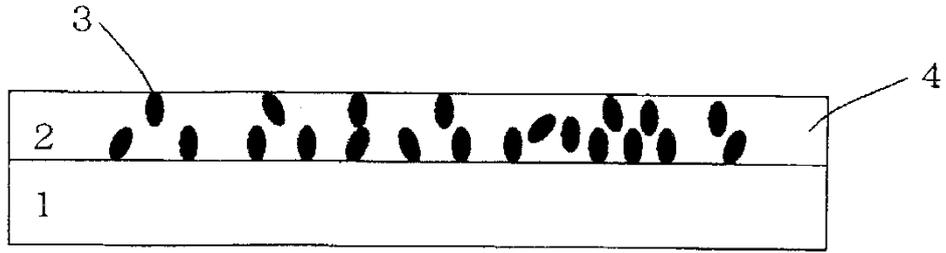


FIG. 2

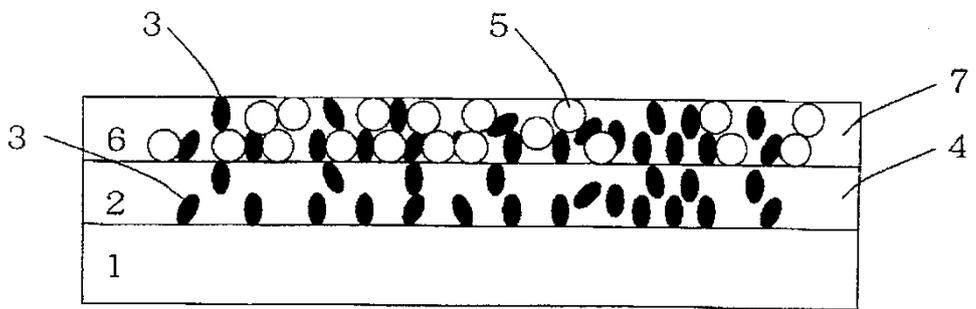


FIG. 3

