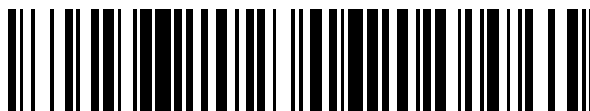


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 172**

51 Int. Cl.:

H01G 9/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2006 PCT/EP2006/050527**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2017 WO06082172**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2006 E 06707905 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 1844483**

54 Título: **Electrodo de supercondensador con tasa de cargas elevada y procedimiento de obtención por extrusión**

30 Prioridad:

01.02.2005 FR 0500971

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

27.03.2018

73 Titular/es:

**BLUE SOLUTIONS (100.0%)
Odet
29500 Ergué Gabéric, FR**

72 Inventor/es:

**DREVET, HÉLÈNE;
REY, ISABELLE;
PEILLET, MICHEL y
ABRIBAT, FRÉDÉRIC**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 661 172 T3

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

DESCRIPCIÓN

Electrodo de supercondensador con tasa de cargas elevada y procedimiento de obtención por extrusión.

5 La presente invención se refiere al campo de los dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica.

Más precisamente, la presente invención se aplica a la realización de supercondensadores constituidos por devanados o apilamientos multicapas.

10 Estos elementos electroquímicos comprenden generalmente unas capas de electrodos entre las cuales se interpone una capa de separador, estando las capas impregnadas de un electrolito líquido. Unas hojas metálicas adyacentes a los electrodos desempeñan la función de colector de corriente.

15 En particular, la presente invención se aplica a la realización del electrodo del supercondensador depositado sobre una hoja de colector de corriente.

El documento US 2002/0054472 - A (publicado el 9 de mayo de 2002) describe un procedimiento para fabricar un electrodo para un condensador de doble capa eléctrico. El procedimiento consiste en extruir una mezcla que comprende un material carbonado, PTFE y un aditivo no plastificante destinado a lubricar el polímero para facilitar la extrusión (processing aid), en laminar la mezcla para formar una hoja y en secar la hoja para eliminar el aditivo. En este procedimiento, la mezcla extruida se presenta en forma pastosa para formar en la salida una hoja auto-soportada. El procedimiento necesita unas operaciones de estirado complejas para permitir fibrilar el PTFE contenido en la mezcla con el fin de obtener las propiedades mecánicas deseables para una película auto-soportada.

25 El documento FR 2 759 087-A (publicado el 7 de agosto de 1998) describe un procedimiento de extrusión "sin disolvente" para fabricar unas películas de electrodos auto-soportadas. El procedimiento consiste en formar una mezcla de polímeros y de cargas activas carbonadas, conteniendo la mezcla unos polímeros insolubles y uno o varios polímeros solubles o calcinables. Se extruye la mezcla, y después se eliminan el o los polímeros solubles o calcinables de manera que se formen unos poros.

30 Este procedimiento conduce a una película de electrodo auto-soportada cuya superficie específica y capacidad másica son reducidas, esto debido a la morfología continua del electrodo y al porcentaje de cargas limitado al 60% por el procedimiento de extrusión por vía seca, que no permite extruir unos polímeros con mayor carga, so pena de perder la resistencia mecánica de la película.

40 El documento US 2002/0093783 (publicado el 18 de julio de 2002) describe un procedimiento de obtención de una estructura de electrodo. El procedimiento consiste en depositar sobre una hoja de colector dos capas de carbono que incluyen una primera capa a base de carbono conductor y una segunda capa a base de carbón activo. En este procedimiento, cada capa se deposita sucesivamente por recubrimiento en forma de una pasta que contiene un aglutinante polimérico solubilizado y carbono, y después el complejo se seca finalmente.

45 Se conocen por otro lado unos procedimientos de recubrimiento para fabricar unos electrodos de supercondensadores con un plastificante que se elimina durante el procedimiento de fabricación. A este respecto, se podrá hacer referencia a las publicaciones siguientes.

- US nº 6.327.136

50 - «An asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell», Glenn G. Amatucci *et al.* - Journal of The Electrochemical Society, 148 (8) A930 - A939 (2001)

- «A Nonaqueous Asymmetric Hybrid $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Poly (fluoro phenyl thiophene) Energy Storage Device» Aurélien du Pasquier *et al.* - Journal of The Electrochemical Society, 149 (3) A302 - A306 (2002)

55 Estos procedimientos generan unos productos de matriz continua debido a la utilización de aglutinantes poliméricos disueltos en un disolvente, dando una baja accesibilidad de los iones a las cargas carbonadas, una densidad reducida y una resistencia en serie demasiado elevada, como lo confirma el estudio "Development and characterization of Ni-C Supercapacitor" de Malmberg, Bursell, Björnborn, y Lundblad, KTH presentado en el congreso ESSCAP 2004 Belfort.

60 Un objetivo de la invención es proponer un procedimiento de fabricación por extrusión-gel de una película de electrodo depositada sobre un colector de corriente para formar un complejo electrodo-colector, en presencia de un agente plastificante porógeno líquido, que permite aumentar la proporción de cargas activas y crear porosidad en el electrodo después de la eliminación total o parcial del plastificante.

65 Para ello, la invención prevé un procedimiento de fabricación de un complejo sustrato-electrodo poroso con tasa

de carga superior o igual al 80% para supercondensador que comprende por lo menos las etapas que consisten en:

- preparar una mezcla que contiene por lo menos un polímero, por lo menos un agente plastificante porógeno líquido, y por lo menos una carga activa,
- extruir la mezcla en forma de pasta, estando la pasta en forma de gel que posee un módulo de elasticidad comprendido entre 10^4 y 10^8 Pascales, a las temperaturas de extrusión, en una gama de frecuencias comprendidas entre 0,01 y 100 Hz,
- depositar la pasta sobre el sustrato y laminarla,
- tratar el complejo así formado para eliminar la totalidad o parte del agente plastificante y crear porosidad en el electrodo.

Este procedimiento de extrusión-gel de realización simple no necesita ninguna etapa de fibrilación del aglutinante, como lo exige la utilización de PTFE según el estado de la técnica.

Se denomina extrusión-gel al procedimiento de extrusión de una mezcla que contiene, entre otros, un polímero y un agente plastificante líquido de este polímero que permite la fabricación de un gel durante un procedimiento de extrusión.

Se habla de gel cuando se mezcla un líquido y un polímero, y cuando el líquido es un disolvente débil del polímero o cuando la cantidad de líquido presente en la mezcla es insuficiente para solubilizar completamente el polímero. Una parte del líquido es miscible con el polímero, y la otra no. El agente plastificante líquido es un compuesto líquido a las temperaturas de transformación que presenta una miscibilidad con el polímero tal que la mezcla de los dos permite fabricar un gel. Debido a su miscibilidad parcial con el polímero, el líquido desempeña la función de un plastificante y permite disminuir la viscosidad del polímero y realizarlo mediante unos procedimientos que necesitan un flujo de la mezcla, tales como los procedimientos de extrusión. La baja viscosidad del gel permite incorporar una tasa de carga elevada en la mezcla. La viscosidad aceptable por los procedimientos de extrusión es, no obstante, más elevada que para los procedimientos de recubrimiento, lo cual genera una cantidad de plastificante necesario más baja. Esto se traduce por una mayor densidad de la mezcla.

Debido a su miscibilidad parcial con el polímero, el líquido se aprisiona en el interior del polímero. Durante la eliminación del plastificante líquido, se fabrica así una matriz porosa. Por comparación, una mezcla constituida por un polímero y por un buen disolvente del polímero, como es el caso en los procedimientos de recubrimiento, conduce a la fabricación de una matriz polimérica continua después de la eliminación del disolvente.

Esto se ilustra mediante la Figura 1, en la que la figura 1a muestra las porosidades po creadas en la matriz según la invención por eliminación del plastificante líquido, mientras que la figura 1b ilustra por comparación una matriz obtenida por recubrimiento después de la eliminación total del disolvente según el estado de la técnica.

La matriz aglutinante, en el caso del recubrimiento es continua alrededor de los granos de cargas, mientras que la matriz aglutinante en el caso de la extrusión-gel se dispersa en forma de grupos de cadenas poliméricas entre los granos de cargas, liberando así el acceso a una gran superficie activa.

Otro objeto de la invención es la preparación por extrusión-gel de una pasta de realización de un electrodo que se presenta en forma de un gel y que entra en la fabricación de un complejo sustrato/electrodo para supercondensador para dar a este último unas características de baja resistencia en serie y de capacidad de volumen elevada. La finalidad consiste, por lo tanto, en depositar la pasta de electrodo sobre un sustrato con el fin de realizar o bien un complejo colector/electrodo, o bien un complejo electrodo/colector/electrodo, o bien un complejo separador/electrodo.

Así, la invención prevé la realización de una pasta de electrodo, para supercondensador, con una tasa de cargas comprendida entre el 25% y el 45%, que comprende una mezcla que contiene por lo menos un polímero, por lo menos un agente plastificante líquido, y por lo menos una carga activa tal que la tasa de plastificante en masa esté comprendida entre el 50 y el 70% y que la pasta esté en forma de gel que posee un módulo de elasticidad comprendido entre 10^4 y 10^8 Pascales, a las temperaturas de extrusión, en una gama de frecuencias comprendidas entre 0,01 y 100 Hz.

Las cargas activas designan carbón activo, en forma de polvo o de fibras.

El carbón activo es un material carbonado de gran superficie específica, entre 500 y 3000 m²/g, fabricado por activación química o física de carbono natural o sintético. En las aplicaciones de supercondensadores, se seleccionarán preferentemente unos carbones activos de superficie específica comprendida entre 1000 y 2500 m²/g.

La mezcla puede contener un aditivo conductor electrónico. Este aditivo conductor electrónico, seleccionado de entre el negro de acetileno, el negro de carbono o el grafito, se introduce ventajosamente en la mezcla con el fin de disminuir la resistividad del complejo sustrato-electrodo. El electrodo puede comprender una o varias cargas.

Según una variante de realización, las cargas pueden comprender unos óxidos de metales de transición tales como unos óxidos de titanio, rutenio, manganeso, níquel, molibdeno, tungsteno, cobalto, cromo, hierro o vanadio con el objetivo de realizar unos electrodos de supercondensadores híbridos que combinan unos procesos farádicos con unos procesos capacitivos de creación de doble-capa electroquímica.

Según una variante de realización, las cargas pueden comprender unos nanotubos de carbono que ofrecen unos rendimientos en capacidad elevados.

Según la invención, la tasa de cargas en el electrodo es superior o igual al 80% en masa, y el contenido en aditivo conductor es por lo menos igual al 5% en masa.

El o los polímeros desempeñan la función de aglutinante de los granos de cargas, confiriendo al electrodo la cohesión, la flexibilidad, y participan en la adhesión sobre el sustrato. Se puede seleccionar en la familia de los fluoropolímeros. Por ejemplo, el polímero puede ser un homopolímero de fluoruro de vinilideno (PVDF), o un copolímero de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno (HFP), o un copolímero de fluoruro de vinilideno y trifluorocloroetileno (CTFE), a un nivel del 50% como máximo de monómero HFP o CFTE copolimerizado con el fluoruro de vinilideno. Se puede seleccionar también en la familia de los poliéteres, o de los poliacrílicos, tales como los polioxietilenos (POE), polimetacrilato de metilo (PMMA), poliacrilonitrilo (PAN). Se puede seleccionar también en la familia de los elastómeros, los copolímeros polivinílicos, tales como los copolímeros de estireno, butadieno, isopreno, y acrílicos, tales como los elastómeros ter-polímeros estireno-butadieno-PMMA (SBM) o los elastómeros copolímeros estireno-acrilonitrilo (SAN). El electrodo puede estar constituido por un polímero citado o por una mezcla de dos o más polímeros citados.

El plastificante líquido se selecciona de entre los carbonatos, tales como el carbonato de propileno, el carbonato de etileno, o las lactonas, tales como la γ -butirolactona. Se puede seleccionar también de entre la N-metilpirrolidona (NMP), el tetrahidrofurano (THF), la acetona, el ciclohexano, la dimetilformamida (DMF), el acrilonitrilo, el dimetilsulfóxido (DMSO), o la metiletilcetona (MEK). El electrodo puede estar constituido a partir de uno o varios agentes plastificantes líquidos.

Otro objeto de la invención es la realización de un complejo colector-pasta de electrodo para supercondensador, poseyendo la pasta de electrodo las características descritas anteriormente. El agente plastificante líquido se puede conservar en la pasta de electrodo para desempeñar la función de disolvente de electrolito del supercondensador.

La invención se refiere asimismo a un complejo colector-electrodo para supercondensador, cuyo colector es una hoja metálica, caracterizado por que:

- el electrodo comprende una mezcla que contiene por lo menos un aglutinante polimérico a base de polifluoruro de vinilideno (PVDF), en forma de homopolímero o de copolímero solo o en mezcla, y por lo menos una carga activa, con tasa de carga superior o igual al 80%.
- el electrodo se obtiene a partir de una pasta en forma de gel que posee un módulo de elasticidad comprendido entre 10^4 y 10^8 Pascales, a las temperaturas de extrusión, en una gama de frecuencias comprendidas entre 0,01 y 100 Hz,
- el electrodo presenta una porosidad alveolar que tiene una superficie específica superior a $400 \text{ m}^2/\text{g}$ y una tasa de porosidad superior al 60% en volumen,
- del cual el aglutinante polimérico del electrodo está en forma de una fase dispersa de morfología particulada o granular que forma una matriz discontinua.

La finalidad consiste:

- en realizar un apilamiento optimizado de una o varias capas de complejo colector-electrodo y de una o varias capas de separador,
- en organizar y en bobinar este apilamiento con el fin de fabricar un devanado,
- en impregnar este devanado con un electrolito orgánico líquido,
- en colocar este devanado impregnado en una caja adecuada,

- en realizar la conectividad,

para obtener un supercondensador.

El sustrato constitutivo del complejo es una película metálica conductora que desempeña la función de colector de corriente. El metal puede ser de aluminio. La hoja metálica puede ser tratada, mecánica o químicamente. Así, se puede grabar en superficie ("etched" según la expresión admitida ahora y utilizada por los especialistas) o recubierta de un depósito conductor, que puede ser metálico o carbonado, de grosor comprendido entre 0,1 y 25 μm . Este depósito constituirá una sub-capa para el electrodo en el complejo colector-electrodo.

En el caso de un depósito metálico, éste estará ventajosamente constituido por nitruro o por carburo metálico, cuyas propiedades de conducción y anti-corrosión son favorables para las prestaciones del supercondensador.

En el caso de una sub-capa carbonada, ésta comprenderá ventajosamente más del 50% en masa de material carbonado conductor con el fin de reducir la resistencia de la interfaz entre electrodo y colector.

La subcapa conductora se puede obtener por extrusión-gel, por recubrimiento, por pulverización o por evaporación.

La hoja metálica se puede tratar térmicamente para desengrasar su superficie. El grosor de la hoja metálica colectora de corriente está adaptado para el colector tenga un grosor comprendido entre 15 y 50 μm .

El sustrato constitutivo del complejo puede ser también una película separadora, constituida por una película porosa de celulosa o de polímeros tales como el polipropileno, el polifluoruro de vinilideno, homopolímero o copolímero. El grosor de la película separadora está comprendido entre 15 y 50 μm .

La invención permite obtener un electrodo de supercondensador fabricado mediante un procedimiento de extrusión-gel que presenta una morfología, una permeabilidad, una porosidad, y una superficie específica que mejoran la accesibilidad de los iones a las cargas activas y reducen la resistencia en serie de los supercondensadores que emplean tales electrodos.

Este electrodo de supercondensador comprende un aditivo conductor en proporciones tales que la resistencia electrónica de la interfaz colector-electrodo del supercondensador sea baja.

Además, este electrodo presenta una tasa elevada de cargas activas y una alta superficie específica.

Un objetivo de la invención es realizar un complejo electrodo-colector-electrodo, en el que la segunda cara del colector está recubierta de una segunda capa de electrodo de características idénticas a la capa de electrodo del complejo colector-electrodo.

La finalidad consiste en este caso:

- en realizar un apilamiento optimizado de una o varias capas de complejo electrodo-colector-electrodo y de una o varias capas de separador,
- en organizar y bobinar este apilamiento con el fin de fabricar un devanado,
- en impregnar este devanado con un electrolito orgánico líquido,
- en colocar este devanado impregnado en una caja adecuada,
- en realizar la conectividad,

para obtener un supercondensador.

La presente invención se refiere también a un complejo colector-electrodo para supercondensador, cuyo colector es una película de aluminio puro, grabada en superficie o no, cuyo electrodo contiene por lo menos un 70% de carbón activo, y por lo menos un aglutinante a base de fluoropolímero, y cuyo electrodo comprende por lo menos un 5% en masa de aditivo conductor.

Finalmente, la invención permite realizar unos supercondensadores que comprenden por lo menos un complejo calandrado electrodo-colector-electrodo, del cual cada electrodo se deposita y después se lamina sobre una película colectora metálica, y del cual:

- cada electrodo comprende una mezcla que contiene por lo menos un aglutinante polimérico a base de

polifluoruro de vinilideno (PVDF), en forma de homopolímero o de copolímero solo o en mezcla, y por lo menos una carga activa, con tasa de carga superior o igual al 80%,

- el electrodo se obtiene a partir de una pasta en forma de gel que posee un módulo de elasticidad comprendido entre 10^4 y 10^8 Pascales, a las temperaturas de extrusión, en una gama de frecuencias comprendidas entre 0,01 y 100 Hz,
- el electrodo presenta una porosidad alveolar que tiene una superficie específica superior a $400 \text{ m}^2/\text{g}$ y una tasa de porosidad superior al 60% en volumen,
- el aglutinante polimérico de los electrodos está en forma de una fase dispersa de morfología particulada o granular, que forma una matriz discontinua,
- el colector es una película metálica de grosor comprendido entre 15 y $50 \mu\text{m}$.

Otras características y ventajas se desprenderán también a partir de la descripción siguiente, la cual es puramente ilustrativa y no limitativa, y se debe leer con respecto a las figuras adjuntas, en las que:

- la figura 1a muestra, de manera esquemática, las porosidades creadas en la matriz según la presente invención durante un procedimiento de extrusión-gel por eliminación del plastificante líquido, mientras que la figura 1b ilustra, de manera esquemática, por comparación, una matriz obtenida por recubrimiento después de la eliminación total del disolvente según el estado de la técnica,
- la figura 2 ilustra, de manera esquemática, un procedimiento de fabricación de una película de electrodo poroso de acuerdo con un modo de realización posible de la invención,
- las figuras 3 y 4 ilustran, de manera esquemática, la disposición de los elementos de tornillo en una extrusora bitornillo co-rotativa modular,
- la figura 5 ilustra, de manera esquemática, el efecto de una mezcla dispersiva,
- la figura 6 ilustra, de manera esquemática, el efecto de una mezcla distributiva,
- la figura 7a representa, de manera esquemática, en vista desde arriba, una porción de un complejo que comprende una hoja de colector y una película de electrodo, rebasando el colector al electrodo sobre un borde,
- la figura 7b representa, de manera esquemática, en vista desde arriba, una porción de un complejo que comprende una hoja de colector y una película de electrodo, rebasando el colector al electrodo por cada lado,
- la figura 8 ilustra, de manera esquemática, un raspador que permite formar el complejo con el colector que rebosa al electrodo por un borde,
- la figura 9 ilustra, de manera esquemática, unas bridas dispuestas sobre unos rodillos de laminado que permiten formar un complejo con el colector que rebasa al electrodo sobre un borde,
- la figura 10 es un diagrama que ilustra, de manera esquemática, las etapas del procedimiento de fabricación de la película de electrodo poroso,
- la figura 11 representa, de manera esquemática, unos puntos de introducción de diferentes constituyentes en la extrusora bitornillo, de acuerdo con un primer modo de realización,
- la figura 12 representa, de manera esquemática, unos puntos de introducción de diferentes constituyentes en la extrusora bitornillo, de acuerdo con un segundo modo de realización,
- la figura 13 ilustra la morfología de un electrodo de acuerdo con la presente invención, obtenido por extrusión-gel,
- la figura 14 ilustra la morfología de un electrodo de acuerdo con el estado de la técnica obtenido por extrusión en seco,
- la figura 15 ilustra la morfología de un electrodo de acuerdo con el estado de la técnica obtenido por extrusión calandrado a través de PTFE con fibrilación,
- la figura 16 presenta los resultados de la caracterización reológica de la pasta de electrodo realizada.

Como se puede ver en las figuras 2 y 10, el procedimiento de fabricación de una película de electrodo poroso comprende las etapas principales siguientes.

5 Según una primera etapa 10, se introduce en una extrusora bitornillo 11 un aglutinante 1 en forma de polvo, un agente plastificante 2 en forma líquida y una o varias cargas 3 en forma de polvos o de fibras. Los constituyentes se mezclan, se amasan durante su recorrido en la extrusora 11 con el fin de plastificar el aglutinante polimérico en presencia del plastificante. Las cargas se dispersan durante el recorrido en la extrusora 11 de manera que la mezcla se vuelva homogénea. Esto se efectúa mediante la elección de la sucesión de los elementos de tornillos, teniendo algunas secciones de tornillo una función dispersiva tal como se esquematiza en la figura 5 y otras una función distributiva tal como se muestra en la figura 6.

10 Según una segunda etapa 20, la mezcla, o pasta, sale de la extrusora 11 a través de una hilera plana 21 (o varilla, o de sección oblonga). El paso de la mezcla en la hilera 21 conduce a la obtención de un producto extruido 4 regular y homogéneo en forma de un gel.

15 La extrusora bitornillo puede ventajosamente ser reemplazada por un mezclador continuo, del tipo del equipamiento comercializado bajo la marca Ko-malaxeur[®] Buss o del tipo del equipamiento comercializado bajo la marca Malaxeur continu Readco. El Ko-malaxeur[®] Buss está constituido por un solo tornillo con el roscado del tornillo interrumpido en tres sitios, formando así unas aletas. Se graba en el tornillo un movimiento de rotación combinado con un movimiento de translación de ida y vuelta. En el interior de la tuerca del tornillo, tres filas de dientes fijas generan, durante el movimiento, unas fuerzas de cizallamiento con las aletas. El Malaxeur continu Readco está constituido por dos ejes co-rotativos equipados con paletas autolimpiadoras, generando, durante el movimiento, unas fuerzas de cizallamiento. La ventaja de estos equipamientos es ofrecer un volumen libre mayor que en uno co-rotativo bitornillo clásico, y ofrecer así una capacidad de incorporación de cargas más elevada. Las fuerzas de cizallamiento se distribuyen también mejor y son más débiles, lo cual resulta interesante cuando se debe trabajar con unos productos termo-mecánicamente sensibles.

20 Por ejemplo, una hilera varilla que presenta un diámetro de 15 mm permite la fabricación de una película de electrodo de anchura comprendida entre 45 y 80 mm, de grosor sustancialmente igual a $150 \pm 10 \mu\text{m}$, con un producto extruido que comprende aproximadamente $80 \pm 1\%$ en peso de materia seca de carbón activo de origen natural, activado físicamente, que presenta una superficie específica comprendida entre 1000 y 2500 m^2/g , aproximadamente un 20% en peso de materia seca de copolímero de polifluoruro de vinilideno y de hexafluoruropropileno (PVDF/HFP) proporcionado por la compañía Solvay bajo la referencia Solef[®] 21216 y aproximadamente del 50 al 60% en peso de carbonato de propileno.

30 Según una tercera etapa 30, el producto extruido 4 es accionado en desplazamiento entre dos rodillos de laminado 31 y 32 de un laminador. El producto extruido 4 se lamina sobre una hoja de colector metálico 5 entre los dos rodillos de laminado 31 y 32 calentados.

40 Los rodillos de laminado 31 y 32 tienen como función extender el producto extruido 4 sobre la hoja de colector 5 y hacer que la capa de producto extruido 4 se adhiera a la hoja de colector 5. Esta tercera etapa 30 conduce a la formación de un complejo que comprende una capa de producto extruido 4 y una capa de colector 5.

45 Según una cuarta etapa 40, el complejo es accionado en desplazamiento en un recinto de secado 41 y sometido a una fuente de calor. Para ello, el recinto de secado 41 está provisto de fuentes 42 destinadas a emitir una radiación infrarroja hacia el complejo.

50 Alternativamente, esta cuarta etapa 40 de secado se puede realizar por convección de aire caliente eventualmente seco, o por conducción haciendo desplazar el complejo sobre unos rodillos calentadores.

Por otro lado, esta cuarta etapa 40 de secado se puede realizar al vacío, bajo atmósfera neutra tal como el nitrógeno o el argón, o en una atmósfera ambiente.

55 Esta cuarta etapa 40 de secado conduce a la evaporación de la totalidad o parte del agente plastificante contenido en la capa de producto extruido 4 y provoca la solidificación de la capa de producto extruido 4. El agente plastificante eliminado por evaporación deja espacio a unos poros en la capa de producto extruido 4. La etapa de evaporación 40 permite transformar la capa de producto extruido 4 en una película de electrodo poroso 6.

60 Preferentemente, como se puede ver en la figura 10, el agente plastificante recuperado a la salida del sistema de evaporación 40 se recicla a la entrada de la extrusora bitornillo 11.

65 Por ejemplo, se puede provocar, en una longitud de 15 m, la evaporación de aproximadamente del 70% al 100% del agente plastificante contenido en una capa de producto extruido 4 que presenta una anchura igual a 120 mm y un grosor igual a $150 \mu\text{m}$, comprendiendo la capa de producto extruido 4 un 60% en peso de agente

plastificante. Para ello, el complejo es accionado en desplazamiento en un recinto cuyos tres primeros metros están provistos de medios de precalentamiento por radiación infrarroja que permiten calentar el complejo a 200°C y los doce metros siguientes están provistos de medios de convección bajo aire caliente que permiten calentar el complejo a 170°C.

Alternativamente, es posible extraer el plastificante por vía disolvente, por inmersión del complejo en un compuesto líquido miscible con el plastificante pero mal disolvente del aglutinante polimérico, y después se seca para evaporar el disolvente del plastificante. Por ejemplo, se puede utilizar el dietil o dimetiléter para extraer el carbonato de propileno utilizado como plastificante del polifluoruro de vinilideno.

Según una quinta etapa 50, el complejo que comprende la capa de colector 5 y la capa de electrodo 6 puede ser accionado en desplazamiento entre dos rodillos de calandrado 51 y 52 calentadores o no. Esta quinta etapa 50 permite densificar la película de electrodo 6 y optimizar el contacto entre las cargas activas, los aditivos conductores y el colector, lo cual permite disminuir las resistencias de interfaz.

Según una variante, el procedimiento puede comprender una etapa intermedia entre la primera etapa 10 y la segunda etapa 20, consistiendo la etapa intermedia en fabricar unos granulados a partir del producto extruido procedente de la bitornillo 11 y alimentar con granulados una extrusora monotornillo equipada de una hilera plana o varilla.

Las dimensiones del producto extruido 4 se seleccionan para que la película de electrodo 6 presente las dimensiones siguientes: una anchura comprendida entre 40 y 120 mm y un grosor comprendido entre 80 y 200 μm .

El sustrato sobre el cual se deposita el electrodo es una película metálica colectora, preferentemente de aluminio.

Según un modo de realización de la invención, se podrá depositar la pasta de electrodo sobre cada cara de un colector de aluminio con el fin de realizar un complejo electrodo-colector-electrodo. Preferentemente, se utilizará una película de aluminio grabada en superficie con el fin de mejorar la adhesión del electrodo sobre el colector.

Según una variante de la invención, se podrá depositar la pasta de electrodo sobre una película separadora con el fin de realizar un complejo electrodo-separador.

Según una alternativa, la etapa de calandrado se puede realizar después de una primera etapa de secado parcial. Así, el aglutinante polimérico sigue estando ligeramente plastificado y blando favoreciendo así la densificación.

Una extrusora bitornillo 11 se forma por la asociación de secciones modulares, comprendiendo cada sección modular unos elementos de tornillo y una tuerca. Las secciones modulares se pueden intercambiar para modificar el perfil de la extrusora.

Los elementos de tornillo z1 a z9 pueden ser unos elementos de transporte o unos elementos de mezclado.

La figura 3 representa, de manera esquemática, un elemento de transporte. Un elemento de transporte de este tipo comprende dos tornillos helicoidales de transporte dispuestos lado a lado y aptos para ser accionados en rotación alrededor de ejes paralelos entre sí que se extienden en la dirección de avance de la materia. Los tornillos helicoidales permiten el transporte de las materias a lo largo de los tornillos y generan un bajo cizallamiento de la materia.

La figura 4 representa, de manera esquemática, un elemento de mezclado. Un elemento de mezclado de este tipo comprende unas paletas de mezclado aptas para ser accionadas en rotación alrededor de un eje de rotación común que se extiende en la dirección de avance de la materia. Las paletas de mezclado inducen un cizallamiento elevado de la materia y permiten así la mezcla de la materia y una dispersión de las cargas activas en la materia. Las paletas presentan un grosor E y están dispuestas a lo largo del eje de rotación formando un ángulo predeterminado α entre dos paletas sucesivas. Los parámetros E y α se pueden seleccionar para obtener una acción de mezcla dispersiva o distributiva de la materia.

Por ejemplo, si el grosor E de las paletas se eleva o si α es próximo de 45°, se obtendrá un efecto dispersivo.

Por el contrario, si α es próximo de 90°, se obtendrá un efecto distributivo.

La figura 5 representa, de manera esquemática, el efecto de una mezcla dispersiva de la materia. Se observa que la sección de materia se modifica de manera que cada flujo de materia A, B, C, D se divide en flujo de sección más bajo.

La figura 6 representa, de manera esquemática, el efecto de una mezcla distributiva de la materia. Se observa que la sección de materia se modifica de manera que las porciones A, B, C y D se mezclan entre sí.

Según una primera forma de realización representada en la figura 11, el polímero 1 en polvo y el agente plastificante 3 en forma líquida se introducen en la extrusora bitornillo 11 en la primera zona de la extrusora y las cargas 2 se introducen en forma de polvo en una zona aguas abajo.

Esta primera forma de realización favorece la plastificación del polímero ya que el agente plastificante se mezcla en primer lugar con el polímero antes de ser absorbido por las cargas.

De manera opcional, para obtener un caudal regular, las cargas 2 se pueden introducir en la extrusora 11 gracias a una tolva abierta lateral.

Según una segunda forma de realización representada en la figura 12, el polímero 1 y las cargas 2 en forma de polvo, así como el plastificante 3 en forma líquida se introducen en la primera zona de la extrusora.

Esta segunda forma de realización permite realizar una mezcla íntima entre el polímero 1 y las cargas 2, ya que se trata de una mezcla entre dos constituyentes pulverulentos.

Para favorecer la acción del agente plastificante, se realiza un aporte en energía térmica. Las temperaturas de extrusión se seleccionan en función de la pareja polímero/agente plastificante seleccionada.

La velocidad de rotación de los tornillos de la bitornillo 11 se selecciona para obtener una calidad de dispersión y de mezcla óptima así como un caudal óptimo.

En la salida de la extrusora, se ha realizado así una pasta de electrodo para supercondensador, con una tasa de carga comprendida entre el 25% y el 45%, que comprende una mezcla en forma de gel que contiene por lo menos un polímero, por lo menos un agente plastificante líquido, y por lo menos una carga activa, cuya tasa de plastificante en masa está comprendida entre el 50 y el 70%.

La carga activa de la pasta puede ser un carbón activo o comprender unos óxidos de metales de transición o unos nanotubos de carbono. Puede presentarse en forma de polvos o de fibras.

La pasta contiene un aditivo conductor presente en aproximadamente un 1,5% en masa en esta fase de fabricación, seleccionándose el aditivo de entre el negro de acetileno, el negro de carbono o el grafito o una mezcla de estos compuestos.

El agente plastificante líquido se selecciona en la familia de los carbonatos, por ejemplo entre el carbonato de etileno o el carbonato de propileno, o en la familia de las lactonas como la γ -butirolactona (GBT). Se puede seleccionar también de entre la N-metilpirrolidona (NMP), el tetrahidrofurano (THF), la acetona, el ciclohexano, la dimetilformamida (DMF), el acrilonitrilo, el dimetilsulfóxido (DMSO), o la metiletilcetona (MEK). El electrodo puede estar constituido a partir de uno o varios agentes plastificantes líquidos.

Las figuras 7a y 7b ilustran, de manera esquemática, una porción de un complejo que comprende una hoja de colector 5 y una película de electrodo 6. La hoja de colector 5 comprende una porción que rebasa por un lado de la película de electrodo 6 (figura 7a) o por los dos lados de la película de electrodo (figura 7b). Para este efecto, la hoja de colector 5 presenta una anchura L5 superior a la anchura L6 de la película de electrodo 6.

En el caso en el que el colector rebose el electrodo por los dos lados, el complejo se cortará después en el sentido de la longitud con el fin de realizar dos complejos, como se describen en la figura 7b.

La figura 8 ilustra, de manera esquemática, una primera solución que permite formar un complejo en el que la hoja de colector 5 rebasa la anchura del electrodo 6.

Según esta primera solución, un raspador 34 está dispuesto cerca de los rodillos de laminado 31 y 32. El raspador 34 está dispuesto en la salida de los rodillos de laminado 31 y 32. El raspador 34 presenta una arista en contacto con la hoja de colector 5 y se extiende perpendicularmente a la dirección de desplazamiento del complejo que comprende la capa de colector 5 y la capa de producto extruido 4, sobre una porción lateral de la hoja de colector 5. El raspador 34 tiene como función eliminar el producto extruido 4 en forma de gel sobre una porción de la hoja de colector 5 para formar una porción de colector desprovista de producto extruido.

La figura 9 ilustra, de manera esquemática, una segunda solución que permite también formar una película de electrodo 6 retraída con respecto a la hoja de colector 5.

Según esta segunda solución, dos bridas 35, 36 están dispuestas en forma de esquina entre los rodillos de laminado 31 y 32. Las bridas 35, 36 permiten limitar la extensión del producto extruido 4 sobre la hoja de colector

5 y definen la anchura de la capa de producto extruido 4 laminada.

De manera ventajosa, los rodillos de laminado 31 y 32 se pueden calentar con el fin de favorecer el laminado del producto extruido plastificado 4.

En los ejemplos descritos anteriormente, las características electroquímicas se miden según el modo de realización siguiente:

Los complejos colector-electrodo se cortan con sacabocados a un diámetro de 30 mm y los diferentes constituyentes, dos complejos colector-electrodo, un separador de papel de 65 µm de grosor, necesarios para la fabricación del supercondensador, se apilan de manera simétrica.

El conjunto así realizado se impregna después con el electrolito orgánico líquido seleccionado y se coloca en una célula de ensayo electroquímico adaptada. En este caso, se trata de la mezcla γ-butirolactona-tetraetilamoniotetrafluoroborato concentrado a 1 M.

La célula se ensaya después a 25°C en ciclo intencioestático de carga-descarga a una densidad de corriente de 8,5 mA/cm². La evolución del potencial en los bornes del dispositivo se mide a lo largo del tiempo y en función de las diferentes polarizaciones.

Los dos parámetros principales, que son la capacidad y la resistencia en serie, se miden directamente a partir de las curvas de ciclo del supercondensador:

- la resistencia en serie (ohm) se mide a partir de la caída óhmica al principio de la descarga:

$$R_s = \Delta U / 2I_{\text{descarga}}$$

- la capacidad (F) se calcula a partir de la pendiente $\Delta U / \Delta t$ de la curva de variación del potencial a lo largo del tiempo y de la corriente de descarga impuesta:

$$C = I_{\text{descarga}} (\Delta t / \Delta U)$$

La capacidad másica (F/g) se obtiene dividiendo la capacidad medida sobre la célula considerada por la masa total de los dos electrodos utilizados para constituir la célula.

La resistencia serie de superficie (ohm·cm²) se obtiene multiplicando la resistencia en serie medida por la superficie activa de la célula.

La conductividad eléctrica en el sentido del grosor se mide según el modo de realización siguiente:

Los electrodos se cortan con sacabocados a un diámetro de 18 mm. Las dos caras de la muestra se lacan utilizando una suspensión de plata. Se fija un hilo de cobre sobre cada una de las caras con el fin de unir la muestra al aparato de medición.

Se aplican unas corrientes I a través de la muestra y se registran las tensiones resultantes U.

La conductividad de la película se obtiene mediante la fórmula siguiente:

$$\sigma = \frac{I \times L}{U \times S}$$

siendo:

σ la conductividad en Siemens por cm

I la corriente impuesta en Amperios

U la tensión medida en voltios

L el grosor de la película en cm

S la superficie de conducción, es decir la superficie lacada en cm²

La permeabilidad al gas de los electrodos permite entender la facilidad de penetración del material por un gas. Se mide según el modo de realización siguiente, sobre una muestra de electrodo cuadrada de 2 cm de lado. El gas seleccionado es el dinitrógeno. La permeabilidad se calcula gracias a la ley de Darcy.

Para estas mediciones se trata de registrar la presión de entrada del gas (P_e), la diferencia de presión de salida/presión de entrada (ΔP) con la ayuda de un manómetro diferencial y el caudal del gas (Q) cuando el gas atraviesa la muestra.

La ley siguiente que tiene en cuenta la compresibilidad del gas permite calcular la permeabilidad:

$$k = \frac{Q \times e \times \eta \times (2(P_e - \Delta P))}{S \times ((P_e - \Delta P)^2 - P_e^2)}$$

siendo:

k = permeabilidad intrínseca de la película (m²)

Q = caudal (ml/min)

E = grosor de la muestra (cm)

η = viscosidad del fluido (Pa·s)

P_e = presión de entrada del gas (Pa)

ΔP = diferencia de presión cuando el gas atraviesa la muestra (Pa)

S = superficie de la muestra expuesta al gas (cm²)

La superficie BET del electrodo es la superficie específica evaluada por la medición BET tal como se describe por ejemplo en la publicación Technique de L'Ingénieur Pbis 45-1 (Etude de structure - mesure de Surface spécifique) - Jean Charpin y Bernard Rasneur.

Ejemplo 1

Se forman unas películas de complejo colector-electrodo, cuyos electrodos se obtienen mezclando un polímero, un agente plastificante y una carga activa. Las mezclas se presentan en forma de gel y se extruyen por una extrusora bitornillo a través de una hilera o varilla de 4 mm de diámetro. Los productos extruidos así formados se depositan sobre el colector por laminado. Los complejos colector-pasta se secan para formar los complejos colector-electrodo.

El polímero se selecciona de entre los compuestos siguientes: el polifluoruro de vinilideno (PVDF), el copolímero de polifluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno (PVDF/HFP), el elastómero estireno butadieno metacrilato de metilo (SBM), o el polimetacrilato de metilo (PMMA).

El agente plastificante se selecciona de entre los compuestos siguientes: el carbonato de propileno, una mezcla de carbonato de etileno (50% en peso) y de carbonato de propileno (50% en peso), o γ-butirolactona (GBT).

La carga activa está constituida por un carbón activo natural activado físicamente, que presenta una superficie específica comprendida entre 1000 m²/g y 1200 m²/g.

El colector es una hoja de aluminio tratada, de 30 μm de grosor.

Los electrodos obtenidos contienen un 80% en peso (±1%) de cargas activas y tienen 150 μm de grosor.

En función de la naturaleza del aglutinante y del plastificante utilizado, se obtienen los resultados agrupados en la tabla 1.

Ejemplo 2

Se forman unas películas de complejo colector-electrodo, cuyos electrodos se obtienen mezclando un polímero, un agente plastificante y una carga activa. Las mezclas se presentan en forma de gel y se extruyen por una extrusora bitornillo a través de una hilera o varilla de 4 mm de diámetro. Los productos extruidos así formados se depositan sobre el colector por laminado. Los complejos colector-pasta se secan para formar los complejos colector-electrodo.

El aglutinante polimérico es un copolímero de polifluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno (PVDF/HFP) proporcionado por la compañía SOLVAY bajo la referencia SOLEF® 21216/1001.

El agente plastificante es un carbonato de propileno (PC).

La carga activa está constituida por un carbón activo natural activado físicamente, que presenta una superficie específica comprendida entre 1000 m²/g y 1200 m²/g.

El colector es una hoja de aluminio tratada de 30 μm de grosor.

Se hace variar la tasa de cargas, la tasa de aglutinante y, en consecuencia, la tasa de plastificante necesario

para la realización de los diferentes electrodos.

La tabla 2 resume el conjunto de las características medidas sobre estos diferentes electrodos de 150 µm de grosor.

Ejemplo 3

En los ejemplos siguientes, se obtienen diferentes morfologías y características de electrodo en función de la elección de la tecnología de realización.

Ejemplo 3a: Vía extrusión-gel

Se forma una película de complejo colector-electrodo, cuyo electrodo se obtiene mezclando un polímero, un agente plastificante y una carga activa. La mezcla se presenta en forma de gel y se extruye por una extrusora bitornillo a través de una hilera o varilla de 4 mm de diámetro. El producto extruido así formado se deposita sobre el colector por laminado. El complejo colector-pasta se seca para formar el complejo colector-electrodo.

El aglutinante polimérico es un copolímero de polifluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno (PVDF/HFP) proporcionado por la compañía SOLVAY bajo la referencia SOLEF® 21216/1001

El agente plastificante es el carbonato de propileno (PC).

La carga activa está constituida por un carbón activo natural activado físicamente, que presenta una superficie específica comprendida entre 1000 m²/g y 1200 m²/g.

El colector es una hoja de aluminio tratada de grosor de 30 µm.

El electrodo obtenido contiene un 80% en peso de cargas activas y posee un grosor de 150 µm.

Ejemplo 3b: Vía extrusión seca

Se forma un electrodo mezclando varios polímeros y una carga activa.

El primer polímero es el polióxido de etileno de DOW CHEMICAL (POE 200 M). El segundo polímero es un polióxido de etilenglicol de DOW CHEMICAL (PEG 8 M). Estos polímeros se seleccionan por sus propiedades de solubilidad en agua.

El aglutinante polimérico es un copolímero de polifluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno (PVDF/HFP) proporcionado por la compañía SOLVAY bajo la referencia SOLEF® 21510,

La carga activa está constituida por un carbón activo natural activado físicamente, que presenta una superficie específica comprendida entre 1000 m²/g y 1200 m²/g.

La mezcla se extruye mediante una extrusora bitornillo co-rotativa a través de una hilera o varilla, de 4 mm de diámetro. Los granulados obtenidos se introducen en una monotornillo de 30D de longitud para la obtención de una película de 100 µm de grosor. Finalmente, la última etapa consiste en sumergir la película en un baño de agua a 60°C durante 5 minutos para extraer una parte del polímero hidrosoluble. La película se seca después a 80°C durante 24H.

Las proporciones másicas finales de los constituyentes en el electrodo son las siguientes:

- Carbón activo: 49%
- POE 200M: 16%
- PEG 8M: 13%
- PVDF 21510: 22%

Ejemplo 3c: Vía PTFE

Se forma un electrodo mezclando un polímero y una carga activa.

La carga activa (el 98% en masa de la mezcla) se suspende en etanol en exceso. El PTFE: (el 2% en masa de la mezcla) se añade después a la suspensión. La suspensión se calienta a 75°C con el fin de evaporar el etanol. La pasta viscosa así obtenida se amasa después sobre un soporte plano y después se estira con la ayuda de un rodillo como un hojaladre hasta obtener una película autosoportada. Esta película se seca después a 80°C durante 1H.

La tabla 3 presenta las características comparadas de los electrodos obtenidos con las diferentes tecnologías descritas anteriormente.

Por otro lado, se han realizado unas fotografías MEB de las películas descritas anteriormente. Así, la morfología del electrodo obtenido en el marco de la presente invención, por vía extrusión-gel (figura 13), se compara con las obtenidas en el caso de un electrodo clásico procedente de una extrusión en seco (figura 14) y en el caso de un electrodo clásico fabricado en laboratorio y a base de PTFE (figura 15). Estas fotografías subrayan unas diferencias de morfologías notables generadas por estas tecnologías:

- con una tecnología extrusión-gel de acuerdo con la presente invención, el electrodo obtenido posee una porosidad importante. El aglutinante polimérico está en forma de una fase dispersa de morfología particulada o granular que forma una matriz discontinua.
- en el caso de la tecnología en seco según el estado de la técnica, el electrodo obtenido es claramente menos poroso. El aglutinante polimérico está en forma de una matriz continua.
- en el caso de la tecnología PTFE según el estado de la técnica, el aglutinante polimérico está en forma de una matriz fibrilada.

Ejemplo 4

Se forma una película de complejo colector-electrodo, cuyo electrodo se obtiene mezclando un polímero, un agente plastificante y una carga activa. La mezcla se presenta en forma de gel y se extruye por una extrusora bitornillo a través de una hilera o varilla de 4 mm de diámetro. El producto extruido así formado se deposita sobre el colector por laminado. El complejo colector-pasta se seca para formar el complejo colector-electrodo.

El aglutinante polimérico es un copolímero de polifluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno (PVDF/HFP) proporcionado por la compañía ATOFINA bajo la referencia KYNAR® FLEX 2821 con el 20% en masa de electrodo.

El agente plastificante es carbonato de propileno (PC) con el 56% en masa de mezcla.

La carga activa está constituida por un carbón activo natural activado físicamente, que presenta una superficie específica comprendida entre 1000 m²/g y 1200 m²/g.

El colector es una hoja de aluminio tratada de grosor de 30 µm.

Se obtiene una película de electrodo que contiene un 80% en peso de carga y que posee las características siguientes:

- una capacidad másica de 37,1 F/g,
- una resistencia en serie de 8,0 Ohm·cm²,
- una densidad de 0,60,
- una porosidad del 70%.

Ejemplo 5

Se forma una película de complejo colector-electrodo, cuyo electrodo se obtiene mezclando un polímero, un agente plastificante y una carga activa. La mezcla se presenta en forma de gel y se extruye por una extrusora bitornillo a través de una hilera o varilla de 4 mm de diámetro. El producto extruido así formado se deposita sobre el colector por laminado. El complejo colector-pasta se seca para formar el complejo colector-electrodo.

El aglutinante polimérico es un copolímero de polifluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno (PVDF/HFP) proporcionado por la compañía SOLVAY bajo la referencia SOLEF® 21216/1001 con el 15% en masa de electrodo.

El agente plastificante es el carbonato de propileno (PC) con el 55% en masa de mezcla.

Las cargas activas están constituidas por un carbón activo natural activado físicamente, que presenta una superficie específica comprendida entre 1400 m²/g y 1600 m²/g y más denso que el utilizado en los ejemplos anteriores.

El colector es una hoja de aluminio tratada de grosor de 30 µm.

Se obtiene una película de electrodo que contiene un 85% en peso de carga y que posee las características siguientes:

- una capacidad másica de 41,5 F/g,
- una resistencia en serie de 8,6 Ohm·cm²,
- una densidad de 0,70,
- una porosidad del 66%,
- una permeabilidad al gas de 1,1 mDarcy,
- una superficie BET de 969 m²/g,
- una conductividad eléctrica en el sentido del grosor de 0,8 S/cm,

Ejemplo 6

Se forma una película de complejo colector-electrodo, cuyo electrodo se obtiene mezclando un polímero, un agente plastificante y una carga activa. La mezcla se presenta en forma de gel y se extruye por una extrusora bitornillo a través de una hilera o varilla de 4 mm de diámetro. El producto extruido así formado se deposita sobre el colector por laminado. El complejo colector-pasta se seca para formar el complejo colector-electrodo.

El aglutinante polimérico es un copolímero de polifluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno (PVDF/HFP) proporcionado por la compañía SOLVAY bajo la referencia SOLEF[®] 21216/1001 con el 10% en masa de electrodo.

El agente plastificante es de la γ -butirolactona con el 61% en masa de mezcla.

Las cargas activas están constituidas por un carbón activo natural activado físicamente, que presenta una superficie específica comprendida entre 1800 m²/g y 2000 m²/g.

El colector es una hoja de aluminio tratada de grosor de 30 μ m.

Se obtiene una película de electrodo que contiene un 90% en peso de carga y que posee las características siguientes:

- una capacidad másica de 50,1 F/g,
- una resistencia en serie de 6,7 Ohm·cm²,
- una densidad de 0,53,
- una porosidad del 75%.

Ejemplo 7

Se forma una película de complejo colector-electrodo, cuyo electrodo se obtiene mezclando un polímero, un agente plastificante y una carga activa. La mezcla se presenta en forma de gel y se extruye por una extrusora bitornillo a través de una hilera o varilla de 4 mm de diámetro. El producto extruido así formado se deposita sobre el colector por laminado. El complejo colector-pasta se seca para formar el complejo colector-electrodo.

El aglutinante polimérico es un copolímero de polifluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno (PVDF/HFP) proporcionado por la compañía SOLVAY bajo la referencia SOLEF[®] 21216/1001 con el 10% en masa de electrodo.

El agente plastificante es el carbonato de propileno (PC) con el 67% en masa de mezcla.

Las cargas activas están constituidas por un carbón activo natural activado físicamente, que presenta una superficie específica comprendida entre 1800 m²/g y 2000 m²/g.

Se añaden ventajosamente a la formulación un 20% en masa de un aditivo conductor.

El colector es una hoja de aluminio grabada en superficie de grosor de 20 μ m.

Se obtiene una película de electrodo que contiene un 90% en peso de carga y que posee las características siguientes:

- una capacidad másica de 40,3 F/g
- una resistencia en serie de 5,8 Ohm·cm²
- una densidad de 0,67
- una porosidad del 67%
- una superficie BET de 985 m²/g

La espectrometría dinámica en estado fundido permite medir los módulos de elasticidad de la pasta de electrodo a una temperatura dada y caracterizar el gel. La pasta de electrodo procedente de la mezcla descrita

anteriormente, se moldeó en forma de disco de 25 mm de diámetro y de 650 µm de grosor.

Esta caracterización reológica se realizó con un reómetro de tensión controlada, el AR2000 de TA Instruments, en geometría plano-plano. El diámetro de las placas es de 25 mm. Todas las mediciones se efectuaron en el campo lineal. La tensión aplicada es de 200 Pa. La deformación inducida a la muestra está comprendida entre 0,01 y 100 Hz.

Las temperaturas de análisis son unos valores típicos de temperatura de extrusión.

Los resultados así obtenidos se representan en la figura 16. Permiten concluir que el módulo elástico está comprendido entre 10^4 y 10^8 Pa.

La tabla 4 indica la cantidad de agente plastificante necesaria para formar los electrodos cuya tasa de carga es del 80% en masa en función de la superficie específica BET de las cargas activas.

Tabla 1

Polímero	Proveedor	Grado	Plastificante	% de plastificante	Capacidad másica F/g	Resistencia en serie Ohm·cm ²	Densidad g/cm ³	Porosidad %
PVDF	Solvay	6010	PC	55	36,6	7,2	0,60	70
	Solvay	6020	PC	60	31,6	7,1	0,60	70
			EC/PC	60	35,2	5,3	0,53	74
			GBT	57	34,1	6,4	0,62	69
	Atofina	721	PC	60	36,6	6,3	0,57	72
	Atofina	761	PC	60	34,4	6,4	0,57	72
	Atofina	500	PC	56	35,8	7,9	0,63	69
	Atofina	ADX121	PC	56	36,7	6,5	0,61	70
	Kureha	W9100	PC	59	36,8	5,8	0,56	71
PVDF/HFP	Solvay	21510	PC	55	34,1	8,1	0,60	70
	Solvay	21216	PC	54	35,7	8,1	0,63	69
			EC/PC	60	38,5	6,5	0,57	72
			GBT	58	36,6	6,9	0,51	75
	Atofina	2501	PC	55	35,2	8,6	0,61	70
	Atofina	2821	PC	56	37,1	8	0,60	70
	Kureha	KF#2300	PC	60	37,7	7,1	0,60	70
SBM	Atofina	AFX342	GBT	56	37,3	8,8	0,55	73

Tabla 2

Tasa de cargas %	Tasa de aglutinante %	Tasa de plastificante %	Capacidad F/g	Resistencia en serie ohm·cm ²	S BET (cm ² /g)	Permeabilidad (mDarcy)	Densidad (g/cm ³)	Porosidad %
80	20	56	36,0	6,8	X	X	0,66	67
85	15	66	37,3	5,4	743	2,4	0,51	75
90	10	67	38,7	4,6	X	X	0,52	75

Tabla 3

Ejemplo	Tecnología	Tasa de cargas %	Capacidad F/g	Resistencia en serie ohm·cm ²	S BET (cm ² /g)	Permeabilidad (mDarcy)	Densidad (g/cm ³)	Porosidad %
3a	Extrusión-gel	85	36,2	5,0	743	2,4	0,52	75
3b	Extrusión seca	49	20,0	12,0	62	0,2	1,02	42
3c	PTFE	98	43,9	5,1	1066	0,9	0,49	77

Tabla 4

Superficie específica BET de las cargas activas (m ² /g)	Proveedor	Densidad de las cargas activas (g/cm ³)	Tasa de agente plastificante en la mezcla (% másico)
3000	Osaka	0,36	72
1000-1200	Ceca	0,48	66
2000	Osaka	0,49	63
1500	Kuraray	0,58	59
1700	Kuraray	0,58	56
1700	Kuraray	0,62	55
1500	Osaka	0,64	54
1450	Ceca	0,67	55

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un complejo sustrato-electrodo poroso (6) con tasa de carga superior o igual al 80% para supercondensador que comprende por lo menos las etapas que consisten en:
 - preparar una mezcla que contiene por lo menos un polímero (1), por lo menos un agente plastificante porógeno líquido (3), y por lo menos una carga activa (2),
 - extruir la mezcla en forma de pasta, estando la pasta en forma de gel que posee un módulo de elasticidad comprendido entre 10^4 y 10^8 Pascales, a las temperaturas de extrusión, en una gama de frecuencias comprendidas entre 0,01 y 100 Hz,
 - depositar la pasta sobre el sustrato y laminarla,
 - tratar el complejo así formado para eliminar la totalidad o parte del agente plastificante (3) y crear porosidad en el electrodo.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que en la mezcla, el agente plastificante líquido (3) es insuficiente para solubilizar completamente el polímero de manera que la mezcla forme un gel durante el procedimiento de extrusión.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que se deposita la mezcla de electrodo a uno y otro lado de un sustrato.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el sustrato es un colector de corriente constituido por una película metálica.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el sustrato es una película de aluminio colector de corriente.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el sustrato es una película de aluminio grabada en superficie del colector de corriente.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores en combinación con la reivindicación 4, caracterizado por que el colector tiene un grosor comprendido entre 15 y 50 μm .
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores en combinación con la reivindicación 4, caracterizado por que una sub-capa conductora está presente entre el colector y el electrodo.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la sub-capa conductora está formada por depósito sobre la película metálica.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 o 9, caracterizado por que la sub-capa conductora es metálica.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por que la sub-capa está constituida por un nitruro o por un carburo metálico.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado por que la sub-capa está carbonada.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que la sub-capa carbonada contiene más del 50% en masa de un material carbonado conductor.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 13, caracterizado por que la sub-capa tiene un grosor comprendido entre 0,1 y 25 μm .
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 14, caracterizado por que la sub-capa se obtiene por extrusión-gel.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 14, caracterizado por que la sub-capa está depositada por recubrimiento, por pulverización o por evaporación sobre el colector.
17. Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado por que el sustrato sobre el cual se deposita la película de electrodo es un separador.
18. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la pasta se presenta en forma de un

gel.

19. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente plastificante líquido (3) se elimina totalmente o en parte por evaporación.
20. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente plastificante líquido (3) se elimina totalmente o en parte por vía disolvente.
21. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las cargas activas (2) comprenden carbón activo.
22. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que el carbón activo se presenta en forma de polvos o de fibras.
23. Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 o 22, en el que el carbón activo posee una superficie específica comprendida entre 1000 y 2500 m²/g.
24. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las cargas activas (2) comprenden unos óxidos de metales de transición.
25. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las cargas activas (2) comprenden unos nanotubos de carbono.
26. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se añade a la mezcla por lo menos un aditivo conductor.
27. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que el aditivo conductor se selecciona de entre el negro de acetileno, el negro de carbono, o el grafito, o una mezcla de estos compuestos.
28. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se incorpora por lo menos un 1,5% en masa de aditivo conductor en la mezcla.
29. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla contiene un polímero (1) seleccionado en la familia de los fluoropolímeros.
30. Procedimiento según la reivindicación 29, en el que la mezcla contiene polifluoruro de vinilideno (PVDF), en forma de homopolímero o de copolímero solo o en mezcla.
31. Procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado por que el copolímero de PVDF es a base de hexafluoropropileno (HFP) o de trifluorocloroetileno (CTFE).
32. Procedimiento según la reivindicación 31, caracterizado por que comprende como máximo un 50% de monómero de hexafluoropropileno (HFP) o de trifluorocloroetileno (CTFE) copolimerizado con el fluoruro de vinilideno.
33. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla contiene un polímero (1) seleccionado en la familia de los poliéteres.
34. Procedimiento según la reivindicación 33, en el que la mezcla contiene polioxietileno (POE).
35. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla contiene un polímero (1) seleccionado en la familia de los poliacrílicos.
36. Procedimiento según la reivindicación 35, en el que la mezcla contiene polimetacrilato de metilo (PMMA) o poliacrilonitrilo (PAN).
37. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla contiene un polímero (1) seleccionado en la familia de los elastómeros.
38. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla contiene copolímero polivinílico, tales como copolímero de butadieno, de isopreno o de estireno, y acrílicos.
39. Procedimiento según la reivindicación 38, caracterizado por que los copolímeros polivinílicos comprenden unos elastómeros ter-polímeros estireno-butadieno-PMMA (SBM) o los elastómeros copolímeros estireno-acrilonitrilo (SAN).

40. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla contiene un agente plastificante líquido (3) seleccionado en la familia de los carbonatos.
- 5 41. Procedimiento según la reivindicación 40, en el que el agente plastificante líquido (3) se selecciona de entre el carbonato de etileno o el carbonato de propileno, solos o en mezcla.
- 10 42. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente plastificante líquido (3) se selecciona de entre las lactonas, tales como la γ -butirolactona (GBT), la N-metilpirrolidona (NMP), el tetrahidrofurano (THF), la acetona, el ciclohexano, la dimetilformamida (DMF), el acrilonitrilo, el dimetilsulfóxido (DMSO), o la metiletilcetona (MEK), solos o en mezcla.
43. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la extrusión de la mezcla se efectúa mediante una extrusora bitornillo.
- 15 44. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la extrusión de la mezcla se efectúa mediante un mezclador continuo.
- 20 45. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, al que se añade, después de la laminación del complejo, una etapa de calandrado.
- 25 46. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la película de electrodo obtenida tiene un grosor comprendido entre 80 y 200 μm .
- 30 47. Pasta de electrodo (6), para supercondensador, con tasa de carga comprendida entre el 25% y el 45%, que comprende una mezcla que contiene por lo menos un polímero (1), por lo menos un agente plastificante líquido (3), y por lo menos una carga activa (2), caracterizada por que la tasa de plastificante en masa está comprendida entre el 50 y el 70%, y por que la pasta está en forma de gel que posee un módulo de elasticidad comprendido entre 10^4 y 10^8 Pascales, a las temperaturas de extrusión, en una gama de frecuencias comprendidas entre 0,01 y 100 Hz.
- 35 48. Pasta de electrodo según la reivindicación 47, caracterizada por que las cargas activas (2) comprenden carbón activo.
49. Pasta de electrodo según la reivindicación 48, en la que el carbón activo se presenta en forma de polvos o de fibras.
50. Pasta de electrodo según una de las reivindicaciones 48 o 49, en la que el carbón activo tiene una superficie específica comprendida entre 1000 y 2500 m^2/g .
- 40 51. Pasta de electrodo según una de las reivindicaciones 47 a 50, caracterizada por que las cargas activas (2) comprenden unos óxidos de metales de transición.
- 45 52. Pasta de electrodo según una de las reivindicaciones 47 a 51, caracterizada por que las cargas activas (2) comprenden unos nanotubos de carbono.
53. Pasta de electrodo según una de las reivindicaciones 47 a 52, caracterizada por que contiene por lo menos un aditivo conductor.
- 50 54. Pasta de electrodo según la reivindicación 53, caracterizada por que el aditivo conductor se selecciona de entre el negro de acetileno, el negro de carbono o el grafito, o una mezcla de estos compuestos.
55. Pasta de electrodo según una de las reivindicaciones 53 y 54, caracterizada por que comprende por lo menos un 1,5% en masa de aditivo conductor.
- 55 56. Pasta de electrodo según una de las reivindicaciones 47 a 55, caracterizada por que la mezcla contiene un polímero (1) seleccionado en la familia de los fluoropolímeros.
- 60 57. Pasta de electrodo según la reivindicación 56, caracterizada por que la mezcla contiene polifluoruro de vinilideno (PVDF), en forma de homopolímero o de copolímero, solo o en mezcla.
58. Pasta de electrodo según la reivindicación 57, caracterizada por que el copolímero de PVDF es a base de hexafluoropropileno (HFP) o de trifluorocloroetileno (CTFE).
- 65 59. Pasta según la reivindicación 58, caracterizada por que comprende como máximo el 50% de monómero de hexafluoropropileno (HFP) o de trifluorocloroetileno (CTFE) copolimerizado con el fluoruro de vinilideno.

60. Pasta de electrodo según una de las reivindicaciones 47 a 59, caracterizada por que la mezcla contiene un polímero (1) seleccionado en la familia de los poliéteres.
- 5 61. Pasta de electrodo según la reivindicación 60, caracterizada por que la mezcla contiene polioxietileno (POE).
62. Pasta de electrodo según una de las reivindicaciones 47 a 61, caracterizada por que la mezcla contiene un polímero (1) seleccionado en la familia de los poliacrílicos.
- 10 63. Pasta de electrodo según la reivindicación 62, caracterizada por que la mezcla contiene polimetacrilato de metilo (PMMA) o poliacrilonitrilo (PAN).
64. Pasta de electrodo según una de las reivindicaciones 47 a 63, caracterizada por que la mezcla contiene un polímero (1) seleccionado en la familia de los elastómeros.
- 15 65. Pasta de electrodo según una de las reivindicaciones 47 a 64, caracterizada por que la mezcla contiene copolímero de polivinílicos, tales como copolímero de butadieno, de isopropeno o de estireno, y acrílicos.
66. Pasta de electrodo según una de las reivindicaciones 47 a 65, caracterizada por que la mezcla contiene un agente plastificante líquido (3) seleccionado en la familia de los carbonatos.
- 20 67. Pasta de electrodo según la reivindicación 66, caracterizada por que el agente plastificante líquido (3) se selecciona de entre el carbonato de etileno o el carbonato de propileno, solo o en mezcla.
68. Pasta de electrodo según una de las reivindicaciones 47 a 67, caracterizada por que el agente plastificante líquido (3) se selecciona de entre la γ -butirolactona (GBT), la N-metilpirrolidona (NMP), el tetrahidrofurano (THF), la acetona, el ciclohexano, la dimetilformamida (DMF), el acrilonitrilo, el dimetilsulfóxido (DMSO), o la metiletilcetona (MEK), solos o en mezcla.
- 25 69. Complejo colector-pasta de electrodo para supercondensador, caracterizado por que comprende una pasta de electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 47 a 68.
- 30 70. Complejo colector-pasta de electrodo para supercondensador según la reivindicación 69, caracterizado por que el agente plastificante de la pasta de electrodo se conserva en la pasta para desempeñar la función de disolvente del electrolito del supercondensador.
- 35 71. Complejo colector-electrodo para supercondensador cuyo colector es una hoja metálica, caracterizado por que:
- el electrodo (6) comprende una mezcla que contiene por lo menos un aglutinante polimérico a base de polifluoruro de vinilideno (PVDF), en forma de homopolímero o de copolímero, solo o en mezcla, y por lo menos una carga activa (2), con tasa de carga superior o igual al 80%,
 - el electrodo se obtiene a partir de una pasta en forma de gel que posee un módulo de elasticidad comprendido entre 10^4 y 10^8 Pascales, a las temperaturas de extrusión, en una gama de frecuencias comprendidas entre 0,01 y 100 Hz.
 - el electrodo presenta una porosidad alveolar que tiene una superficie específica superior a $400 \text{ m}^2/\text{g}$ y una tasa de porosidad superior al 60% en volumen,
 - del cual el aglutinante polimérico del electrodo está en forma de una fase dispersada de morfología particulada o granular que forma una matriz discontinua.
- 40 72. Complejo colector-electrodo para supercondensador según la reivindicación 71, caracterizado por que las cargas activas (2) comprenden carbón activo.
- 55 73. Complejo colector-electrodo para supercondensador según la reivindicación 72, caracterizado por que el carbón activo se presenta en forma de polvos o de fibras.
74. Complejo colector-electrodo para supercondensador según una de las reivindicaciones 72 o 73, caracterizado por que el carbón activo tiene una superficie específica comprendida entre 1000 y $2500 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 60 75. Complejo colector-electrodo para supercondensador según una de las reivindicaciones 71 a 74, caracterizado por que las cargas activas (2) comprenden unos óxidos de metales de transición.
76. Complejo colector-electrodo para supercondensador según una de las reivindicaciones 71 a 75, caracterizado por que las cargas activas (2) comprenden unos nanotubos de carbono.
- 65

77. Complejo colector-electrodo para supercondensador según una de las reivindicaciones 71 a 76, caracterizado por que el electrodo tiene un grosor comprendido entre 80 y 200 μm .
- 5 78. Complejo colector-electrodo para supercondensador según una de las reivindicaciones 71 a 77, caracterizado por que el electrodo tiene una densidad másica comprendida entre 0,5 y 0,9.
79. Complejo colector-electrodo para supercondensador según una de las reivindicaciones 71 a 78, caracterizada por que el electrodo tiene una capacidad másica superior a 30 F/g.
- 10 80. Complejo colector-electrodo para supercondensador según una de las reivindicaciones 71 a 79, caracterizado por que el electrodo tiene una permeabilidad al gas superior a 0,6 mDarcy.
- 15 81. Complejo colector-electrodo para supercondensador según una de las reivindicaciones 71 a 80, caracterizado por que el electrodo tiene una conductividad eléctrica en el sentido del grosor superior a 0,5 Siemens/cm.
82. Complejo colector-electrodo para supercondensador según una de las reivindicaciones 71 a 81, caracterizado por que el electrodo comprende por lo menos un aditivo conductor.
- 20 83. Complejo colector-electrodo para supercondensador según la reivindicación 82, caracterizado por que el aditivo conductor se selecciona de entre el negro de acetileno, el negro de carbono o el grafito o una mezcla de estos compuestos.
- 25 84. Complejo colector-electrodo para supercondensador según una de las reivindicaciones 82 o 83, caracterizado por que el electrodo comprende por lo menos el 5% en masa de aditivo conductor.
85. Complejo colector-electrodo para supercondensador según una de las reivindicaciones 71 a 84, caracterizado por que el colector es una hoja de aluminio.
- 30 86. Complejo colector-electrodo para supercondensador según una de las reivindicaciones 71 a 85, caracterizado por que el colector es una hoja de aluminio grabada en superficie.
87. Complejo colector-electrodo para supercondensador según una de las reivindicaciones 71 a 86, caracterizado por que el colector tiene un grosor comprendido entre 15 y 50 μm .
- 35 88. Complejo colector-electrodo para supercondensador según una de las reivindicaciones 71 a 87, caracterizado por que comprende una sub-capa conductora entre el colector y el material de electrodo.
89. Complejo colector-electrodo para supercondensador según la reivindicación 88, caracterizado por que la sub-capa es metálica.
- 40 90. Complejo colector-electrodo para supercondensador según la reivindicación 89, caracterizado por que la sub-capa está constituida por un nitruro o por un carburo metálico.
- 45 91. Complejo colector-electrodo para supercondensador según la reivindicación 88, caracterizado por que la sub-capa está carbonada.
92. Complejo colector-electrodo para supercondensador según la reivindicación 91, caracterizado por que la sub-capa carbonada contiene más del 50% en masa de un material carbonado conductor.
- 50 93. Complejo colector-electrodo para supercondensador según cualquiera de las reivindicaciones 88 a 92, caracterizado por que la sub-capa tiene un grosor comprendido entre 0,1 y 25 μm .
94. Complejo colector-electrodo para supercondensador según una de las reivindicaciones 88 a 93, caracterizado por que la sub-capa se obtiene por extrusión-gel.
- 55 95. Complejo colector-electrodo para supercondensador según una de las reivindicaciones 88 a 93, caracterizado por que la sub-capa se deposita por recubrimiento, por pulverización o por evaporación sobre el colector.
- 60 96. Complejo colector-electrodo para supercondensador, cuyo colector es una película de aluminio puro, cuyo electrodo contiene por lo menos el 70% de carbón activo, y por lo menos un aglutinante a base de fluoropolímero, caracterizado por que el electrodo comprende por lo menos el 5% en masa de aditivo conductor.
- 65 97. Complejo electrodo-colector-electrodo para supercondensador, caracterizado por que comprende un

complejo colector-electrodo según las reivindicaciones 71 a 96, estando la segunda cara del colector recubierta de una segunda capa de electrodo de características idénticas a la capa de electrodo de dicho complejo colector-electrodo.

- 5 98. Supercondensador, caracterizado por que comprende por lo menos un complejo calandrado electrodo-colector-electrodo del cual cada electrodo se deposita y después se lamina sobre una película colectora metálica, y del cual:
 - 10 - cada electrodo (6), comprende una mezcla que contiene por lo menos un aglutinante polimérico a base de polifluoruro de vinilideno (PVDF), en forma de homopolímero o de copolímero solo o en mezcla, y por lo menos una carga activa (2), con tasa de carga superior o igual al 80%,
 - 15 - el electrodo se obtiene a partir de una pasta en forma de gel que posee un módulo de elasticidad comprendido entre 10^4 y 10^8 Pascales, a las temperaturas de extrusión, en una gama de frecuencias comprendidas entre 0,01 y 100 Hz,
 - 20 - el electrodo presenta una porosidad alveolar que tiene una superficie específica superior a $400 \text{ m}^2/\text{g}$ y una tasa de porosidad superior al 60% en volumen,
 - el aglutinante polimérico de los electrodos está en forma de una fase dispersada de morfología particulada o granular que forma una matriz discontinua,
 - el colector es una película metálica de grosor comprendido entre 15 y $50 \text{ }\mu\text{m}$.

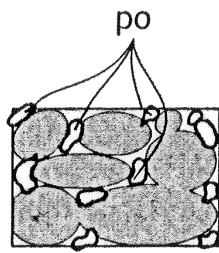


FIG.1a

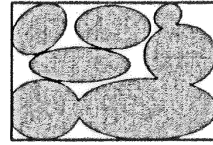


FIG.1b

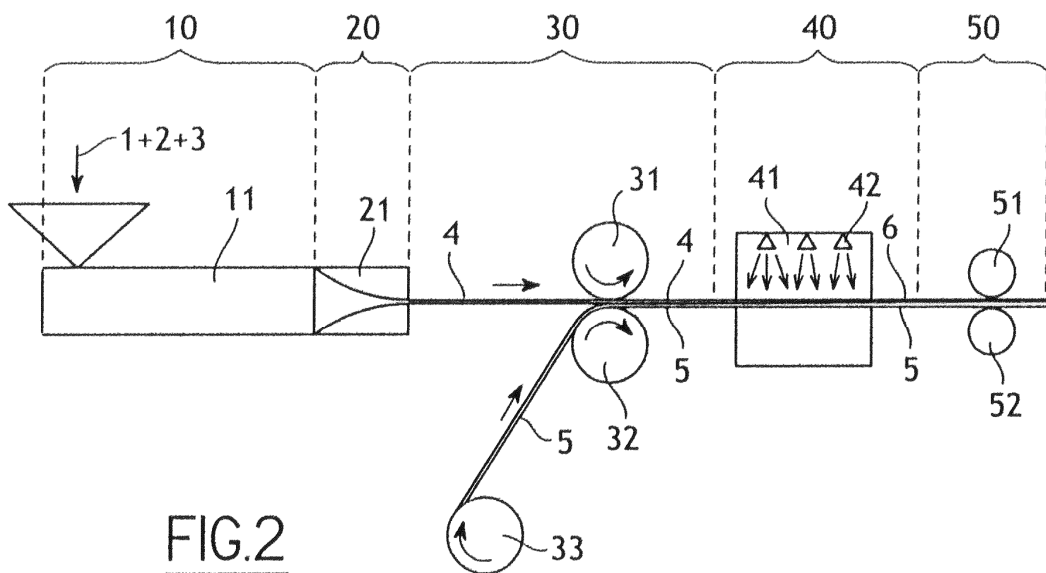


FIG.2

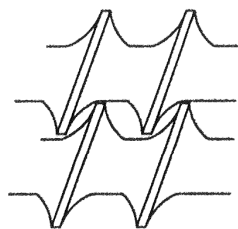


FIG.3

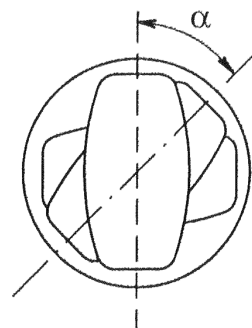


FIG.4

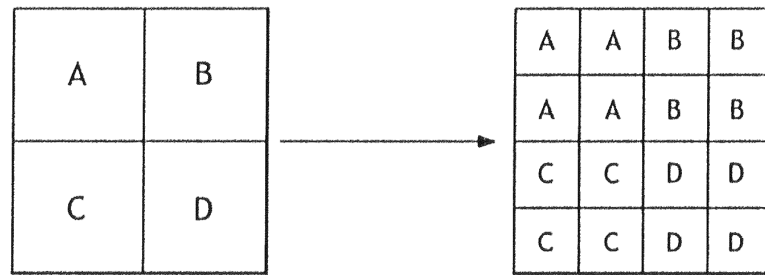


FIG.5

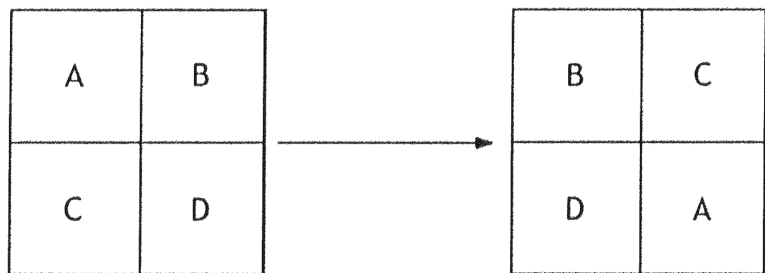


FIG.6

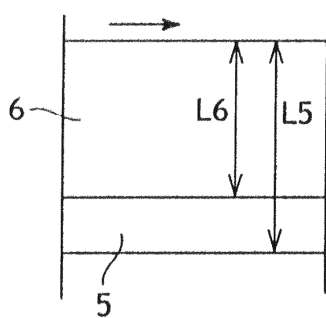


FIG.7a

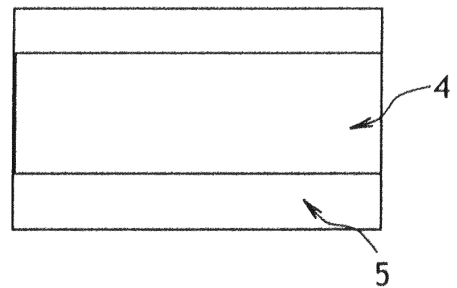


FIG.7b

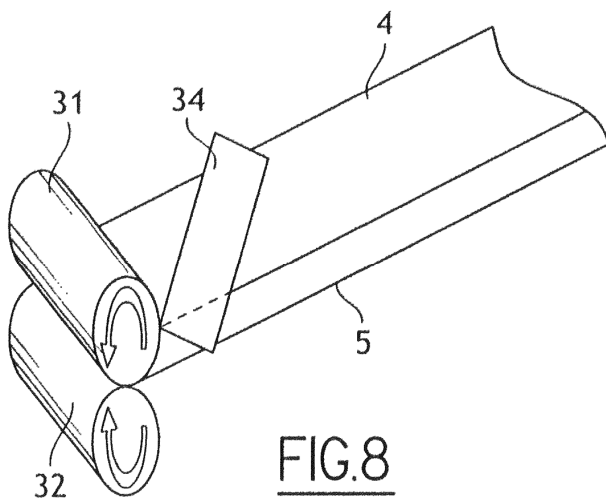


FIG.8

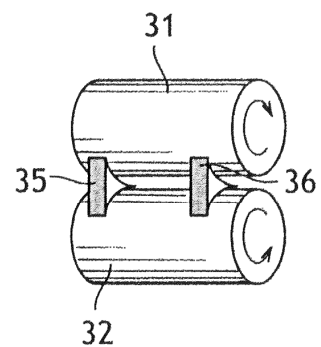


FIG.9

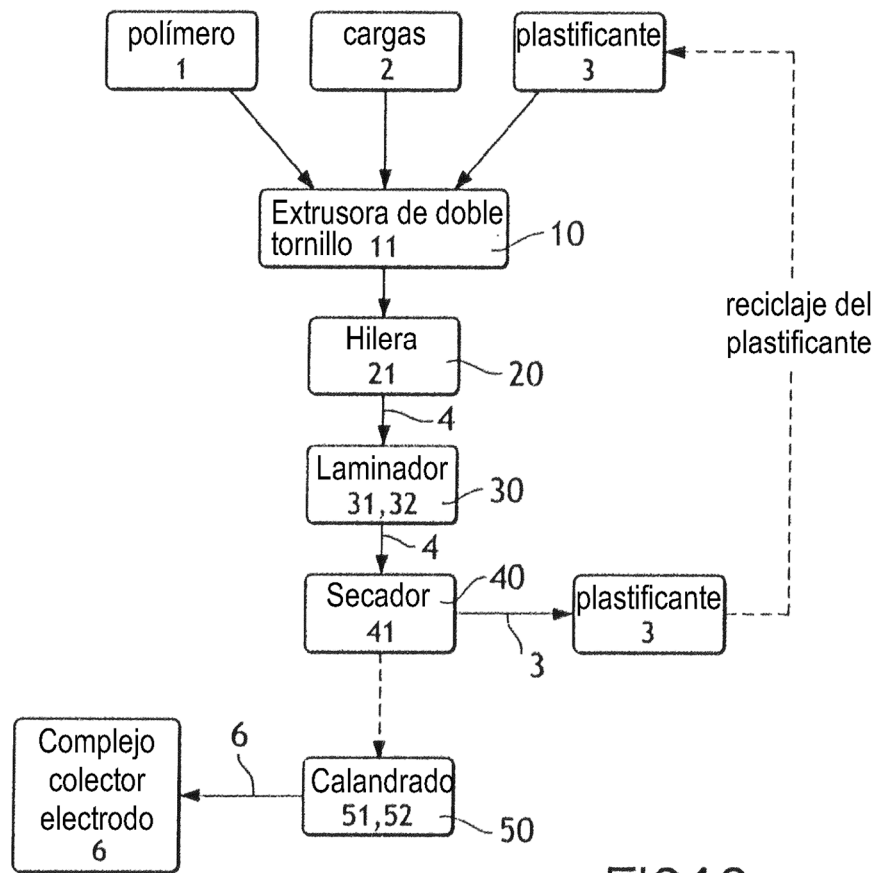


FIG.10

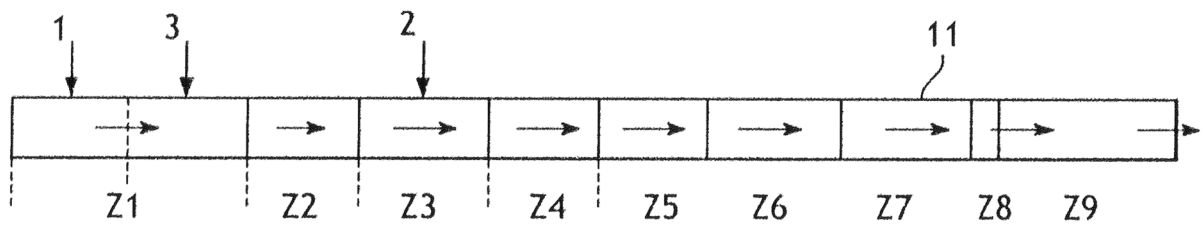


FIG.11

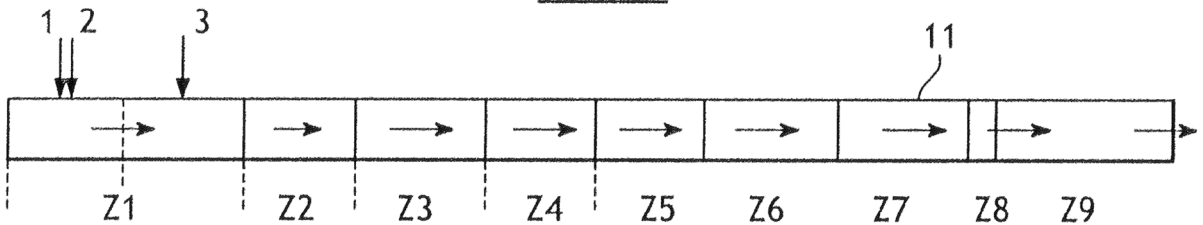


FIG.12

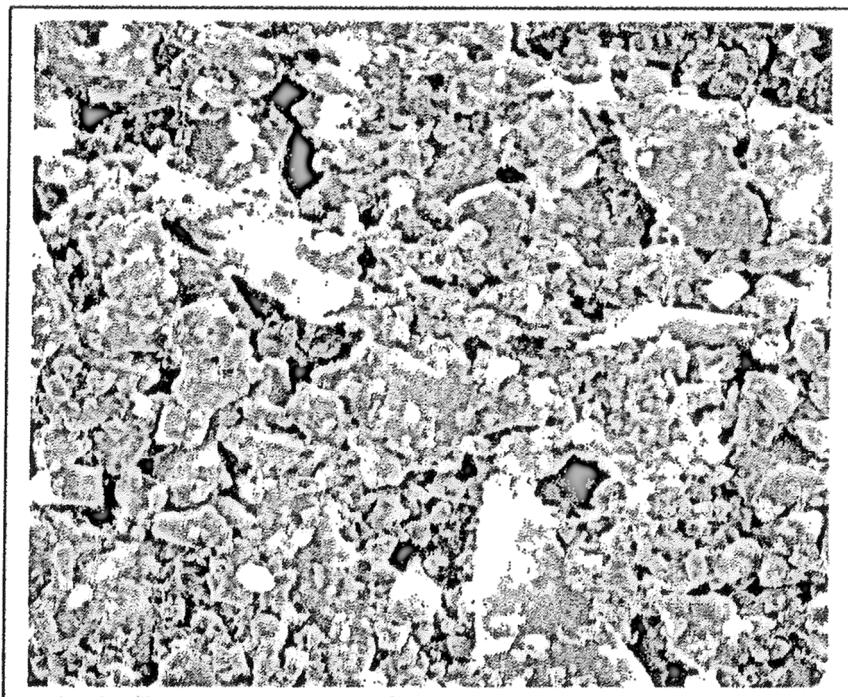


FIG. 13 : Tecnología extrusión-gel

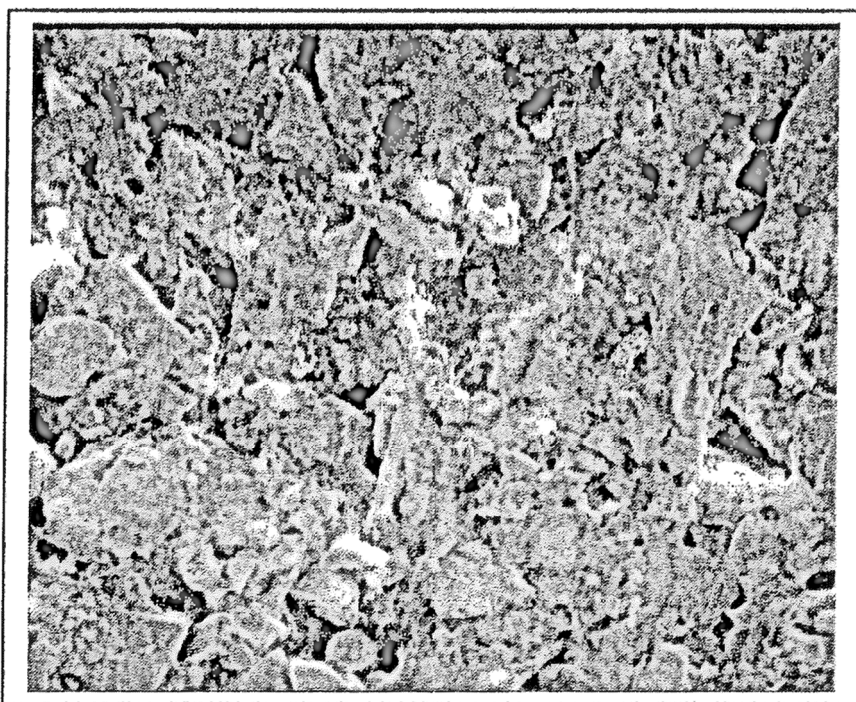


FIG. 14 : Tecnología extrusión por vía
seca (polímero fundido)

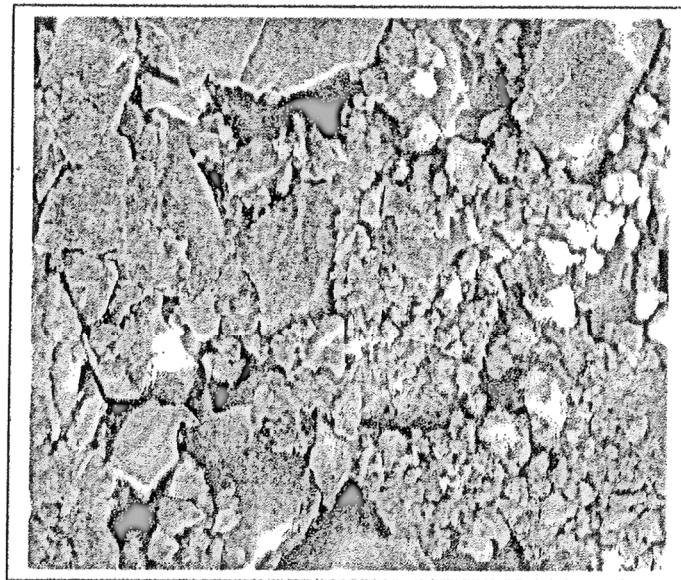


FIG.15 : Tecnología a base de PTFE

Evolución del módulo elástico (G') en función de la frecuencia (w)

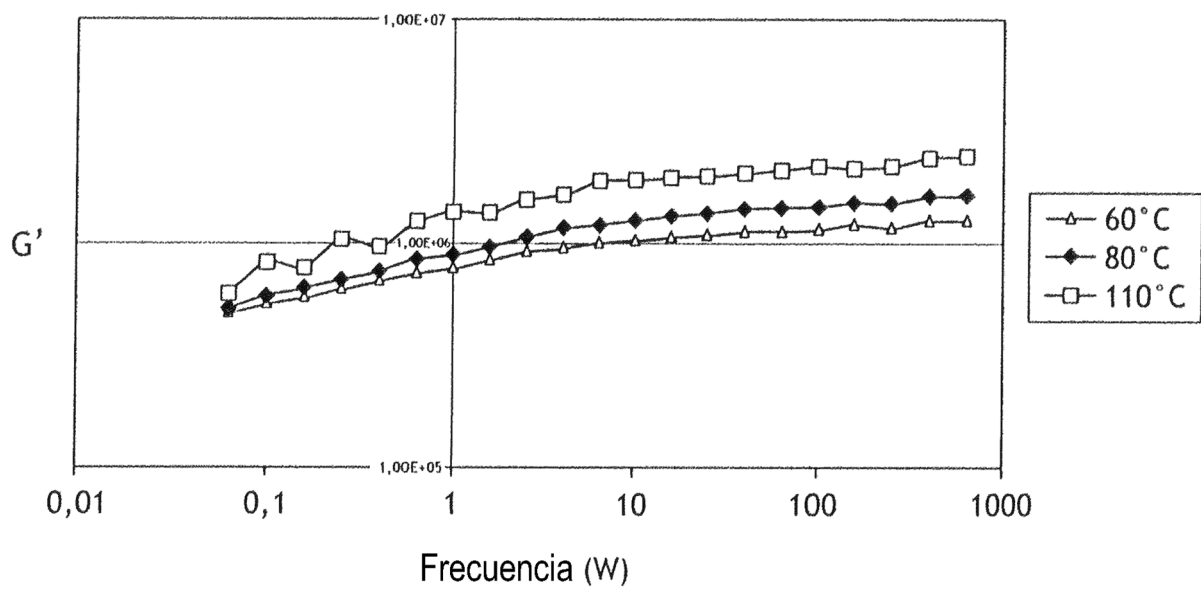


FIG.16