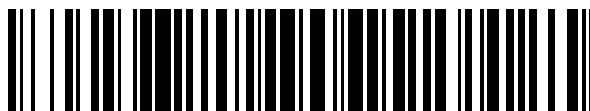


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 850**

51 Int. Cl.:

H01G 11/28	(2013.01) H01M 4/96	(2006.01)
H01G 11/34	(2013.01) H01M 10/0564	(2010.01)
H01G 11/38	(2013.01)	
H01G 11/86	(2013.01)	
H01M 4/04	(2006.01)	
H01M 4/62	(2006.01)	
H01M 4/66	(2006.01)	
H01M 10/04	(2006.01)	
H01M 4/86	(2006.01)	
H01M 4/88	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.07.2004 PCT/US2004/022185**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.01.2005 WO05008807**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2004 E 04756866 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 1644136**

54 Título: **Dispositivo electroquímico a base de partículas secas y métodos de fabricación del mismo**

30 Prioridad:

09.07.2003 US 486002 P
10.07.2003 US 486530 P
26.08.2003 US 498346 P
26.08.2003 US 498210 P
14.10.2003 US 511273 P
19.02.2004 US 546093 P
02.04.2004 US 817701

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.02.2019

73 Titular/es:

MAXWELL TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)
3888 Calle Fortunada
San Diego, CA 92123, US

72 Inventor/es:

MITCHELL, PORTER;
XI, XIAOMEI;
ZHONG, LINDA y
ZOU, BIN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 699 850 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

Dispositivo electroquímico a base de partículas secas y métodos de fabricación del mismo

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere en general al campo de los dispositivos electroquímicos. Más particularmente, la presente invención se refiere a estructuras y métodos para fabricar películas basadas en partículas secas para su uso en productos tales como baterías, pilas de combustible y condensadores.

10 Información de antecedentes

Los dispositivos electroquímicos se utilizan en toda la sociedad moderna para proporcionar energía. Tales dispositivos electroquímicos incluyen baterías, células de combustible y condensadores. Con cada tipo de dispositivo se asocian características positivas y negativas. Sobre la base de estas características, se toman decisiones sobre qué dispositivo es más adecuado para su uso en una aplicación particular. El coste general de un dispositivo electroquímico es una característica importante que puede tomar o deshacer una decisión sobre si se utiliza un tipo particular de dispositivo electroquímico.

Los condensadores de doble capa, también conocidos como ultracondensadores y supercondensadores, son dispositivos electroquímicos que pueden almacenar más energía por unidad de peso y volumen unitario que los condensadores fabricados con tecnología tradicional, por ejemplo, condensadores electrolíticos.

Los condensadores de doble capa almacenan energía electrostática en una capa de interfaz de electrodo/electrolito polarizado. Los condensadores de doble capa incluyen dos electrodos, que están separados del contacto por un separador poroso. El separador evita que una corriente electrónica (en oposición a una iónica) ponga en cortocircuito los dos electrodos. Tanto los electrodos como el separador poroso están sumergidos en un electrolito, que permite el flujo de la corriente iónica entre los electrodos y a través del separador. En la interfaz electrodo/electrolito, se forma una primera capa de dipolo solvente y una segunda capa de especies cargadas (de ahí el nombre de condensador de "doble capa").

Aunque los condensadores de doble capa teóricamente pueden operar a tensiones tan altas como 4,0 voltios, y posiblemente mayores, las tecnologías actuales de fabricación de condensadores de doble capa limitan las tensiones nominales de operación de los condensadores de doble capa a aproximadamente 2,5 a 2,7 voltios. Son posibles tensiones operativas más altas, pero a tales tensiones comienza a producirse una rotura destructiva indeseable, que en parte puede deberse a interacciones con impurezas y residuos que pueden introducirse o adherirse a los electrodos durante la fabricación. Por ejemplo, se ve que la ruptura destructiva indeseable de los condensadores de doble capa aparece a tensiones entre aproximadamente 2,7 a 3,0 voltios.

Las técnicas de fabricación de electrodos de condensador conocidas utilizan el procesamiento de procesos de recubrimiento a base de aditivo y/o de extrusión. Ambos procesos utilizan aglutinantes, que normalmente comprenden polímeros o resinas que proporcionan cohesión entre las estructuras utilizadas para fabricar el condensador. Los condensadores de doble capa conocidos utilizan formulaciones de película de electrodo y capa adhesiva/aglutinante que tienen en común el uso de uno o más aditivos de procesamiento agregados (también conocidos como "aditivos"), cuyas variaciones son conocidas por los expertos en la técnica como solventes, lubricantes, líquidos, plastificantes y similares. Cuando dichos aditivos se utilizan en la fabricación de un producto de condensador, la vida útil de operación, así como la tensión de operación máxima, de un producto de condensador final pueden reducirse, normalmente debido a interacciones químicas indeseables que pueden producirse entre los residuos del aditivo(s) y un electrolito de condensador posteriormente utilizado.

En un proceso de recubrimiento, un aditivo (normalmente orgánico, acuoso, o mezclas de solventes acuosos y orgánicos) se utiliza para disolver aglutinantes dentro de una suspensión húmeda resultante. La suspensión húmeda se recubre sobre un colector a través de una cuchilla doctor o una matriz de ranura. La suspensión se seca posteriormente para eliminar el solvente. Con los procesos basados en el recubrimiento de la técnica anterior, a medida que disminuye el espesor de la capa, se hace cada vez más difícil conseguir una capa homogénea, por ejemplo, en la que se desee un recubrimiento uniforme de 5 micrómetros de espesor de una capa adhesiva/aglutinante. El proceso de recubrimiento también implica procesos complicados y de alto coste. Además, los procesos de recubrimiento requieren grandes inversiones de capital, así como un control de alta calidad para lograr el espesor deseado, la uniformidad, el registro de arriba a abajo y similares.

En la técnica anterior, una primera capa de suspensión húmeda se recubre sobre un colector de corriente para proporcionar al colector de corriente con la funcionalidad de capa de adhesivo/aglutinante. Una segunda capa de suspensión, con propiedades que proporcionan la funcionalidad de una capa de electrodo conductor, puede recubrirse sobre la primera capa recubierta. En otro ejemplo, se puede aplicar una capa extrudida a la primera capa recubierta para proporcionar la funcionalidad de la capa de electrodo conductor.

En el proceso de la técnica anterior de formación de una capa de electrodo de conductor extrudido, las partículas de aglutinante y de carbono se mezclan con uno o más aditivos. El material resultante tiene propiedades similares a masa, que permiten que el material se introduzca en un aparato extrusor. El aparato extrusor fibrila el aglutinante y proporciona una película extrudida, que posteriormente se seca para eliminar la mayoría, pero como se explica a continuación, generalmente no todos los aditivos. Cuando se fibrila, el aglutinante actúa para soportar las partículas de carbono como una matriz. La película extrudida se puede programar varias veces para producir una película de electrodo del espesor y la densidad deseados.

Los métodos conocidos para la fijación de aditivo/películas de electrodos extrudidas a base de solvente y/o lechadas de recubrimiento a un colector de corriente incluyen el recubrimiento previo antes mencionado de una suspensión de adhesivo/aglutinante. Se utilizan capas de adhesivo/aglutinante recubiertas previamente en los condensadores de la técnica anterior para promover el contacto eléctrico y físico con los colectores de corriente, y los propios colectores de corriente proporcionan un punto de contacto eléctrico físico.

Las impurezas se pueden introducir o se adhieren por sí misma durante los procesos de extrusión y/o de recubrimiento mencionados anteriormente, así como durante las etapas anteriores y posteriores. Al igual que con los aditivos, los residuos de impurezas pueden reducir la vida útil operativa de un condensador y la tensión de operación máxima. Para reducir la cantidad de aditivo e impurezas en un producto de condensador final, una o más de las diversas estructuras de condensadores de la técnica anterior descritas anteriormente se procesan a través de un secador. En la técnica anterior, la necesidad de proporcionar un rendimiento adecuado requiere que el tiempo de secado se limite al orden de las horas, o menos. Sin embargo, con tiempos de secado tan cortos, es difícil lograr una eliminación suficiente de aditivos e impurezas. Incluso con un largo tiempo de secado (en el orden de días), las cantidades de aditivos e impurezas restantes aún pueden medirse, especialmente si los aditivos o impurezas tienen un alto calor de absorción. Los tiempos de permanencia prolongados limitan el rendimiento de producción y aumentan los costes de producción y de los equipos de proceso. Los residuos de los aditivos e impurezas permanecen en los productos de condensadores disponibles en el mercado y se miden y pueden ser del orden de muchas partes por millón.

Las partículas de aglutinante usadas en las etapas de fibrilación basadas en aditivos de la técnica anterior incluyen polímeros y sustancias similares a polímeros. Los polímeros y sustancias similares de peso molecular ultra alto capaces de fibrilar se denominan comúnmente "aglutinantes fibrilables" o "aglutinantes que forman fibrillas". Los aglutinantes que forman fibrillas se utilizan con materiales similares a polvo. En un proceso de la técnica anterior, el aglutinante fibrilable y los materiales en polvo se mezclan con solvente, lubricante o similar, y la mezcla húmeda resultante se somete a fuerzas de alto cizallamiento para fibrilar las partículas de aglutinante. La fibrilación de las partículas de aglutinante produce fibrillas que eventualmente forman una matriz o enrejado para soportar una composición de materia resultante. En la técnica anterior, las altas fuerzas de cizallamiento pueden proporcionarse sometiendo la mezcla húmeda que comprende el aglutinante a un proceso de extrusión.

En la técnica anterior, el producto extrudido basado en aditivo resultante puede ser procesado posteriormente en un compactador de alta presión, que se seca para eliminar el aditivo, conformado en una forma necesaria, y se transforma de otro modo para obtener un producto final para una aplicación necesaria. Para los propósitos de manejo, procesamiento y durabilidad, las propiedades deseables del producto final dependen normalmente de la consistencia y de la homogeneidad de la composición de la materia a partir de la cual se fabrica el producto, siendo una buena consistencia y homogeneidad importantes requisitos. Tales propiedades deseables dependen del grado de fibrilación del polímero. La resistencia a la tracción comúnmente depende tanto del grado de fibrilación del aglutinante fibrilable como de la consistencia de la red de fibrillas formada por el aglutinante dentro del material. Cuando se usa como una película de electrodo, la resistencia interna de un producto final también es importante. La resistencia interna puede depender de la resistividad en volumen y la resistividad en volumen a gran escala del material a partir del cual se fabrica la película del electrodo. La resistividad en volumen del material es una función de la homogeneidad del material; cuanto mejor sea la dispersión de las partículas de carbono conductor u otra carga conductora dentro del material, menor será la resistividad del material. Cuando las películas de electrodos se utilizan en condensadores, tal como condensadores de doble capa, la capacitancia por unidad de volumen es otra característica importante. En condensadores de doble capa, la capacitancia aumenta con el área de superficie específica de la película del electrodo utilizada para hacer un electrodo de condensador. El área de superficie específica se define como la relación de (1) el área de superficie de la película del electrodo expuesta a una solución electrolítica cuando el material del electrodo se sumerge en la solución, y (2) el volumen de la película del electrodo. Se cree que el área de superficie específica de una película de electrodo y la capacitancia por unidad de volumen mejoran con la mejora de la consistencia y de la homogeneidad.

Por lo tanto, existe la necesidad de nuevos métodos para producir electrodos de dispositivos electroquímicos fiables y de bajo coste con una o más de las siguientes cualidades: consistencia mejorada y homogeneidad de la distribución de aglutinante y partículas activas en escalas microscópicas y macroscópicas; resistencia a la tracción mejorada de la película de electrodo producida a partir de los materiales; resistividad disminuida; y aumento de área superficial específica. Aún existe otra necesidad de electrodos de condensador rentables fabricados a partir de materiales con estas cualidades.

Las patentes US 6.127.474 y US 2001/0049050 divulgan una composición de electrodo y un método de fabricación

de dicha composición y electrodos.

Una necesidad adicional es proporcionar estructuras en dispositivos electroquímicos sin el uso de aditivos de procesamiento.

Sumario

La presente invención proporciona un método de alto rendimiento para la fabricación de películas secas duraderos, altamente fiables y de bajo coste y estructuras asociadas para uso en dispositivos electroquímicos. La presente invención elimina o reduce sustancialmente el uso de aditivos y elimina o reduce sustancialmente las impurezas, y las etapas y aparatos de secado asociados. Los dispositivos electroquímicos contemplados para uso con la presente invención incluyen baterías, condensadores y células de combustible. La invención se define en las reivindicaciones adjuntas. En una realización, un proceso para fabricar una película seca para uso en un producto de dispositivo electroquímico comprende las etapas de suministrar partículas de carbono secas; suministrar aglutinante seco; mezclar en seco las partículas de carbono seco y aglutinante seco; y secar fibrilando el aglutinante seco para crear una matriz dentro de la cual se soportan las partículas de carbono seco como material seco. La etapa de fibrilación en seco puede comprender la aplicación de cizallamiento suficientemente alto. El alto cizallamiento se puede aplicar en un molino de chorro. La aplicación de cizallamiento suficientemente alto puede efectuarse mediante la aplicación de una alta presión. La alta presión se puede aplicar como un gas a alta presión. El gas puede comprender oxígeno. La presión puede ser mayor o igual a aproximadamente 60 PSI (4,21 kg/cm²). El gas se puede aplicar a un punto de rocío de aproximadamente -40 grados F (-40 °C) a 12 ppm. El proceso puede incluir además una etapa de compactar el material seco. En el proceso, la etapa de compactación puede realizarse después de una pasada a través de un aparato de compactación. El aparato de compactación puede ser un laminador. En una realización, después de una pasada a través del aparato de compactación, el material seco comprende una película seca autoportante. La película seca autoportante puede comprender un espesor de aproximadamente 100 a 250 micrómetros. La película seca autoportante puede formarse como una lámina continua. La lámina puede tener un metro de largo. El material seco se puede fabricar sin el uso sustancial de ningún aditivo de procesamiento. Los aditivos de procesamiento no utilizados pueden ser hidrocarburos, solventes de alto punto de ebullición, agentes antiespumantes, agentes tensioactivos, adyuvantes de dispersión, agua, espíritus minerales de pirrolidona, cetonas, nafta, acetatos, alcoholes, glicoles, tolueno, xileno, e Isoparstm. El proceso puede incluir una etapa de calandrar el material seco sobre un sustrato. El sustrato puede comprender un colector. El colector puede comprender una lámina de aluminio. El material seco puede ser calandrado directamente sobre el sustrato sin el uso de una capa intermedia. El material seco se puede calandrar sobre un sustrato tratado. El aglutinante seco puede comprender un fluoropolímero fibrilable. En una realización, el material seco consiste en las partículas de carbono seco y el aglutinante seco. El material seco puede comprender entre aproximadamente un 50 % y un 99 % de carbono activado. El material seco puede comprender entre aproximadamente un 0 % a un 25 % de carbono conductor. El material seco puede comprender entre aproximadamente un 0,5 % a un 20 % de partículas de fluoropolímero. El material seco puede comprender entre aproximadamente un 80 % a un 95 % de carbono activado y entre aproximadamente un 0 % a un 15 % de carbono conductor, y el aglutinante seco puede comprender entre aproximadamente un 3 % a un 15 % de fluoropolímero.

En una realización, un método de fabricación de una película de electrodo puede comprender las etapas de mezclar carbono seco y partículas de aglutinante seco; y formar una película autoportante a partir de las partículas secas sin el uso sustancial de ningún aditivo de procesamiento como hidrocarburos, solventes de alto punto de ebullición, agentes antiespumantes, tensioactivos, adyuvantes de dispersión, agua, alcoholes minerales de pirrolidona, cetonas, nafta, acetatos, alcoholes, glicoles, tolueno, xileno e Isoparstm.

En una realización, un producto de dispositivo electroquímico puede comprender una película autoportante que consiste en una mezcla seca de carbono seco y partículas de aglutinante seco. La mezcla seca puede ser una mezcla fibrilada seca. La mezcla seca puede comprender sustancialmente sin aditivos de procesamiento, tales como hidrocarburos, solventes de alto punto de ebullición, agentes antiespumantes, agentes tensioactivos, adyuvantes de dispersión, agua, espíritus minerales de pirrolidona, cetonas, nafta, acetatos, alcoholes, glicoles, tolueno, xileno, e Isoparstm. La mezcla seca puede fibrilarse en seco aplicando una alta presión. La alta presión puede aplicarse mediante un gas de alta presión. La alta presión se puede aplicar por aire con un punto de rocío de aproximadamente -20 grados F (-28 °C) a 12 ppm.

En una realización, un producto de dispositivo electroquímico comprende una o más películas secas autoportantes que consisten en una mezcla fibrilada seca de aglutinante seco y partículas de carbono seco. La película seca autoportante puede estar compactada. La película seca puede comprender un espesor de 100 a 250 micrómetros. La película seca autoportante puede comprender una longitud de al menos 1 metro. La película seca autoportante puede colocarse contra un sustrato. La mezcla puede comprender entre aproximadamente un 50 % y un 99 % de carbono activado. La mezcla puede comprender entre aproximadamente un 0 % y un 25 % de carbono conductor. La mezcla puede comprender entre aproximadamente un 0,5 % a un 20 % de partículas de fluoropolímero. La mezcla puede comprender entre aproximadamente un 80 % a un 95 % de carbono activado y entre aproximadamente un 0 % a un 15 % de carbono conductor, y el aglutinante seco puede comprender entre aproximadamente un 3 % a un 15 % de fluoropolímero. La película autoportante puede no comprender aditivos de procesamiento. Los aditivos de procesamiento no utilizados pueden ser hidrocarburos, disolventes de alto punto de ebullición, agentes

antiespumantes, agentes tensioactivos, adyuvantes de dispersión, agua, espíritus minerales de pirrolidona, cetonas, nafta, acetatos, alcoholes, glicoles, tolueno, xileno, e Isoparstm. El sustrato puede comprender un colector. El colector puede comprender aluminio. El producto puede comprender un colector, en el que la película seca se coloca directamente contra una superficie del colector. La mezcla seca puede fibrilarse en seco mediante un gas a alta presión. El colector puede comprender dos lados, en el que una película seca autoportante se calandra directamente contra un lado del colector, y en el que una segunda película seca autoportante se calandra directamente contra un segundo lado del colector. El colector puede estar tratado. El colector puede estar formado para comprender un rollo. El rollo puede estar dispuesto dentro de una carcasa de aluminio sellada. La carcasa puede disponerse en un electrolito, en el que el producto comprende un condensador de doble capa.

En una realización, un producto electroquímico puede consistir en una mezcla seca fibrilada de aglutinante seco y partículas de carbono seco formadas en una película de electrodo autoportante continua sin el uso de ningún tipo de aditivos de procesamiento. Los aditivos de procesamiento no utilizados pueden incluir solventes de alto punto de ebullición, agentes antiespumantes, agentes tensioactivos, adyuvantes de dispersión, agua, espíritus minerales de pirrolidona, cetonas, nafta, acetatos, alcoholes, glicoles, tolueno, xileno, e Isoparstm.

En una realización, un condensador comprende una película que comprende una mezcla fibrilada seca de aglutinante seco y partículas de carbono seco, estando la película acoplada a un colector, siendo el colector en forma en un rollo, estando el rollo impregnado con un electrolito y dispuesto dentro de una carcasa de aluminio sellada. La película puede comprender sustancialmente ningún aditivo de procesamiento. La película puede consistir en las partículas de carbono seco y el aglutinante seco. La película puede comprender una película seca autoportante y compacta larga. La película puede comprender una densidad de aproximadamente 0,50-0,70 g/cm².

En una realización, un dispositivo electroquímico comprende un proceso en seco basado en medios de electrodo para proporcionar funcionalidad de electrodo conductor en un dispositivo electroquímico.

En una realización, un método sin solventes para la fabricación de un electrodo de dispositivo electroquímico comprende las etapas de proporcionar partículas de carbono seco; proporcionar partículas de aglutinante seco; y formar las partículas de carbono seco y aglutinante seco en un electrodo de dispositivo electroquímico sin el uso de ningún solvente.

En una realización, un método sin solventes para la fabricación de un electrodo de dispositivo electroquímico comprende las etapas de proporcionar partículas de carbono seco; proporcionar partículas de aglutinante seco; y mezclar las partículas de carbono seco y aglutinante seco para formar un electrodo de dispositivo electroquímico sin el uso de ningún solvente.

En una realización, un método sin solventes para la fabricación de un electrodo de dispositivo electroquímico comprende las etapas de proporcionar partículas de carbono seco; proporcionar partículas de aglutinante seco; y formar partículas de carbono seco y aglutinante seco en un electrodo de dispositivo de almacenamiento de energía sin el uso sustancial de hidrocarburos, solventes de alto punto de ebullición, agentes antiespumantes, tensioactivos, adyuvantes de dispersión, agua, alcoholes minerales de pirrolidona, cetonas, nafta, acetatos, alcoholes glicoles, tolueno, xileno y/o Isoparstm.

En una realización, un electrodo de dispositivo electroquímico comprende sustancialmente ningún hidrocarburo, solvente alto punto de ebullición, agente antiespumante, agente tensioactivo, adyuvante de dispersión, agua, espíritu de pirrolidona mineral, cetona, nafta, acetato, alcohol, glicol, tolueno, xileno, y/o Isoparstm.

En una realización, una matriz de carbono seco fibrilado seco y partículas de aglutinante seco comprende una densidad de compresión que es superior a aproximadamente 0,45 gm/cm³.

En una realización, un dispositivo de almacenamiento de energía comprende uno o más estructuras de película autoportantes continuas compuestas de partículas de aglutinante de carbono reutilizadas, consistiendo la estructura de película en aproximadamente cero partes por millón de aditivo de procesamiento.

En una realización, un producto de almacenamiento de energía comprende: una mezcla seca de aglutinante seco reciclable y partículas de carbono seco, en el que las partículas se forman en una película de electrodo autoportante continuo sin el uso sustancial de ningún tipo de aditivos de procesamiento.

En una realización, un condensador comprende una pluralidad de partículas conductoras recicladas.

Otras realizaciones, beneficios y ventajas se harán evidentes tras una lectura adicional de las siguientes figuras, descripción y reivindicaciones.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1a es un diagrama de bloques que ilustra un método para fabricar un electrodo de dispositivo electroquímico.

La figura 1b es una vista frontal de alto nivel de un conjunto de molino de chorro utilizado para fibrilar aglutinante dentro de una mezcla de partículas de carbono seco.

La figura 1c es una vista lateral de alto nivel de un conjunto de molino de chorro mostrado en la figura 1b;

La figura 1d es una vista superior de alto nivel del conjunto de molino de chorro que se muestra en las figuras 1b y 1c;

La figura 1e es una vista frontal de alto nivel de un compresor y un tanque de almacenamiento de aire comprimido utilizado para suministrar aire comprimido a un conjunto de molino de chorro;

La figura 1f es una vista superior de alto nivel del compresor y el tanque de almacenamiento de aire comprimido que se muestra en la figura 1e, de acuerdo con la presente invención;

La figura 1g es una vista frontal de alto nivel del conjunto de molino de chorro de las figuras 1b-d en combinación con un colector de polvo y un contenedor de recogida;

La figura 1h es una vista superior de alto nivel de la combinación de las figuras 1f y 1g;

Las figuras 1i, 1j y 1k ilustran los efectos de las variaciones en la velocidad de alimentación, la presión de molienda y la presión de alimentación sobre la resistencia a la tracción en longitud, la resistencia a la tracción en anchura y la resistividad en seco de los materiales de los electrodos;

La figura 1m ilustra los efectos de las variaciones en la velocidad de alimentación, la presión de molienda y la presión de alimentación en la resistencia interna.

La figura 1n ilustra los efectos de las variaciones en la velocidad de alimentación, la presión de molienda y la presión de alimentación en la capacitancia.

La figura 1p ilustra el efecto de la variación en la presión de alimentación sobre la resistencia interna de los electrodos, y sobre la capacitancia de los condensadores de doble capa que usan dichos electrodos.

La figura 2a muestra un aparato para formar una estructura de un electrodo.

La figura 2b muestra un grado de mezcla de partículas secas.

La figura 2c muestra un gradiente de partículas dentro de una película seca.

La figura 2d muestra una distribución de los tamaños de aglutinante seco y partículas de carbono conductoras.

Las figuras 2e-f muestran partículas de carbono como encapsuladas por el aglutinante disuelto de la técnica anterior y partículas de carbono secas como unidas al aglutinante seco de la presente invención.

La figura 2g muestra un sistema para formar una estructura para su uso en un dispositivo electroquímico.

La figura 3 es una representación lateral de una realización de un sistema para unir películas de electrodos a un colector de corriente para uso en un dispositivo electroquímico.

La figura 4a es una representación lateral de una realización de una estructura de un electrodo de dispositivo electroquímico.

La figura 4b es una representación superior de una realización de un electrodo.

La figura 5 es una representación lateral de un electrodo enrollado acoplado internamente a una carcasa.

La figura 6a muestra la capacitancia en función del número de ciclos completos de carga/descarga.

La figura 6b muestra la resistencia en función del número de ciclos completos de carga/descarga.

La figura 6c muestra los efectos del electrolito en muestras de electrodos.

La figura 7 ilustra un método para reciclar/reutilizar partículas secas y estructuras hechas a partir de las mismas.

Descripción de las realizaciones preferidas

Ahora se hará referencia en detalle a varias realizaciones de la invención, que se ilustran en los dibujos adjuntos. Siempre que sea posible, se utilizan números de referencia iguales o similares para referirse a etapas y/o elementos iguales o similares que se utilizan en los mismos.

De acuerdo con realizaciones de la presente invención, se describen un dispositivo electroquímico a base de partículas secas de bajo coste y fiable, un electrodo de dispositivo, y estructuras de los mismos, así como métodos para fabricar el mismo. La presente invención proporciona ventajas distintivas en comparación con las de los dispositivos de recubrimiento/extrusor basados en aditivos de la técnica anterior. Los dispositivos de energía contemplados para uso con la presente invención incluyen baterías, condensadores y células de combustible.

Los dispositivos electroquímicos y métodos asociados con la presente invención no utilizan los uno o más ayudantes de procesamiento o aditivos de la técnica anterior asociados con los procesos basados en recubrimiento y extrusión (en adelante citados como "aditivo de procesamiento" y "aditivo"), incluyendo: solventes agregados, líquidos, lubricantes, plastificantes y similares. Además, se eliminan una o más etapas de eliminación de aditivos asociados, tratamientos posteriores al recubrimiento, tales como curado o reticulación, etapas de secado y aparatos asociados con los mismos, y similares. Debido a que los aditivos no se usan durante la fabricación, un producto de electrodo final no está sujeto a interacciones químicas que pueden ocurrir entre los residuos de la técnica anterior mencionados anteriormente y un electrolito usado posteriormente. Debido a que los aglutinantes que son disolubles por aditivos no necesitan usarse con la presente invención, se puede usar una clase más amplia de o selección de aglutinantes que en la técnica anterior. Dichos aglutinantes pueden seleccionarse para ser total o sustancialmente insolubles y no intercambiables en electrolitos usados normalmente, una ventaja que, cuando se combina con la falta de impurezas

basadas en aditivos o residuos con los que pueden reaccionar dichos electrolitos, permite que pueda proporcionarse un dispositivo electroquímico mucho más fiable y duradero. De este modo, se proporciona un método de alto rendimiento para hacer dispositivos electroquímicos más duraderos y más fiables.

Con referencia ahora a la figura 6a, se observan pruebas de capacitancia respecto al número de ciclos completos de carga/descarga para un dispositivo de almacenamiento de energía 5 de la técnica anterior fabricado usando aditivos de procesamiento y una realización de un dispositivo de almacenamiento de energía 6 que comprende estructuras fabricadas sin usar aditivos de procesamiento de acuerdo con uno o más de los principios descritos más adelante en este documento.

El dispositivo 5 incorpora en su diseño un electrodo basado en aditivos de procesamiento de la técnica anterior disponible por parte de W.L. Gore & Associates, Inc. 401 Airport Rd., Elkton, MD 21922, 410-392-444, bajo la marca de electrodos EXCELLERATORtm. La marca de electrodos EXCELLERATORtm se configuró en una configuración de arrollado dentro de una carcasa de aluminio para comprender un condensador de doble capa. El dispositivo 6 también se configuró como un condensador de doble capa de faradio similar en una carcasa de factor de forma similar, pero en su lugar se usó una película de electrodo seco 33 (como se describe en la figura 2g, que se describe a continuación).

El electrodo de película seca 33 se adhirió a un colector mediante un recubrimiento adhesivo vendido bajo el nombre comercial Electrodag^R EB-012 por parte de Acheson Colloids Company, 1600 Washington Ave., Port Huron, MI 48060, Teléfono 1-810-984-5581. La película seca 33 se fabricó sin utilizar aditivos de procesamiento de la manera que se describe aquí.

Los expertos en la técnica identificarán que los productos de condensadores de alta capacidad (por ejemplo, 1000 faradios y por encima) que se venden comercialmente están nominalmente reducidos para reflejar una caída inicial (del orden del 10 % o menos) en la capacitancia que puede producirse durante los primeros 5000 o más ciclos de descarga de la carga del condensador, en otras palabras, un condensador clasificado de 2600 faradios vendido comercialmente puede ser inicialmente un capacitador de 2900 faradios o superior. Después de los primeros 5000 ciclos aproximadamente, los expertos en la técnica identificarán que bajo el uso normal esperado (temperatura normal, ciclo de trabajo de descarga del ciclo promedio, etc.), la capacitancia nominal de los condensadores puede disminuir a una tasa reducida predecible, que puede usarse para predecir una vida útil de los condensadores. Cuanto mayor sea el valor inicial del condensador necesario para alcanzar un valor nominal del condensador, más material del condensador se necesitará, y, por lo tanto, mayor será el coste del condensador.

En las realizaciones de las figuras 6a y 6b, los dos dispositivos 5 y 6 se ensayaron sin ningún acondicionamiento previo. La capacitancia inicial de los dispositivos 5 y 6 fue de aproximadamente 2800 faradios. Las condiciones de prueba fueron tales que, a temperatura ambiente, ambos dispositivos 5 y 6 se cargaron en un ciclo completo de 100 amperios a 2,5 voltios y luego se descargaron a 1,25 voltios. Ambos dispositivos fueron cargados y descargados de esta manera continuamente. La prueba se realizó durante aproximadamente 70.000 ciclos para el dispositivo 5 de la técnica anterior, y durante aproximadamente 120.000 ciclos para el dispositivo 6. Los expertos en la materia identificarán que tales condiciones de prueba se consideran condiciones de alta tensión a las que no se espera que se sometan los productos de los condensadores, pero que, sin embargo, se realizaron para demostrar la durabilidad del dispositivo 6. Como lo indican los resultados, el dispositivo de la técnica anterior 5 experimentó una caída de aproximadamente un 30 % en la capacitancia en el momento en que ocurrieron 70.000 ciclos de carga completos, mientras que, a 70.000 y 120.000 ciclos, el dispositivo 6 experimentó solo una caída de aproximadamente un 15 % y un 16 %, respectivamente. Se muestra que el dispositivo 6 experimenta una disminución predecible de la capacitancia que se puede modelar para indicar que el ciclo del condensador hasta aproximadamente 0,5 millones, 1 millón y 1,5 millones de ciclos se pueden lograr en las condiciones específicas con las respectivas caídas del 21 %, 23 %, y 24 % en la capacitancia. En 70.000 ciclos se muestra que el dispositivo 6 fabricado de acuerdo con una o más de las realizaciones descritas en el presente documento experimentó aproximadamente un 50 % menos de caída de capacitancia que un dispositivo 5 de la técnica anterior basado en aditivos de procesamiento (aproximadamente un 15 % frente a un 30 %, respectivamente). En aproximadamente 120.000 ciclos, se muestra que el dispositivo 6 fabricado de acuerdo con una o más realizaciones descritas en el presente documento experimentó solo aproximadamente un 17 % de caída de la capacitancia. En 1 millón de ciclos, se prevé que el dispositivo 6 experimentará una caída de menos del 25 % de su capacitancia inicial.

Con referencia ahora a la figura 6b, se observan pruebas de resistencia respecto al número de ciclos completos de carga/descarga para un dispositivo de almacenamiento de energía 5 de la técnica anterior fabricado usando aditivos de procesamiento y una realización de un dispositivo de almacenamiento de energía 6. Como lo indican los resultados, el dispositivo de la técnica anterior 5 experimentó un aumento en la resistencia sobre la del dispositivo 6. Como se ve, el dispositivo 6 experimenta un aumento mínimo en la resistencia (menos del 10 % en 100.000 ciclos) en comparación con el dispositivo 5 (100 % de incremento en 75.000 ciclos).

Con referencia ahora a la figura 6c, se observan muestras físicas de electrodos obtenidos de los dispositivos 5, 6 y 7 que se muestran después de una semana y 1 mes de inmersión en tetrametilamonio 1,5 M o tetrafluoroborato en electrolito de acetónitrilo a una temperatura de 85 grados centígrados. La muestra de electrodo del dispositivo 5 comprende la marca Excelleratortm basada en el procesamiento de aditivos de película de electrodo que se discutió

anteriormente, y la muestra de electrodo del dispositivo 7 comprende una película de electrodo basada en el procesamiento de aditivos obtenida a partir de un producto de condensador de doble capa de 5 faradios de NESCAP, Wonchun-Dong 29 -9, Paldal-Ku, Suwon, Kyonggi, 442-380, Corea, Teléfono: +82 31 219 0682. Como se ve, los electrodos de los dispositivos 5 y 7 muestran daños después de 1 semana y daños sustanciales después de 1 mes de inmersión en electrolito de acetonitrilo. En contraste, un electrodo de un dispositivo 6 hecho de una o más de las realizaciones descritas más adelante en este documento no muestra daño visual, incluso después de un año (muestra física no mostrada) de inmersión en electrolito de acetonitrilo.

Por consiguiente, en una realización, cuando se carga a 100 amperios a 2,5 voltios y luego se descarga a 1,25 voltios a lo largo de 120.000 ciclos, un dispositivo 6 experimenta una caída de capacitancia menor al 30 por ciento. En una realización, cuando se carga a 100 amperios a 2,5 voltios y luego se descarga a 1,25 voltios a lo largo de 70.000 ciclos, el dispositivo 6 experimenta una caída de capacitancia menor al 30 por ciento. En una realización, cuando se carga a 100 amperios a 2,5 voltios y luego se descarga a 1,25 voltios a lo largo de 70.000 ciclos, el dispositivo 6 experimenta una caída de capacitancia menor al 5 por ciento. En una realización, un dispositivo 6 puede cargarse a 100 amperios a 2,5 voltios y luego descargarse a 1,25 voltios a lo largo de 1.000.000 ciclos con una caída de capacitancia de menos del 30 %. En una realización, un dispositivo 6 puede cargarse a 100 amperios a 2,5 voltios y luego descargarse a 1,25 voltios a lo largo de 1.500.000 ciclos con una caída de capacitancia de menos del 30 %. En una realización, cuando se carga a 100 amperios a 2,5 voltios y luego se descarga a 1,25 voltios en 70.000 ciclos, el dispositivo 6 experimenta un aumento en la resistencia de menos del 100 por ciento. En una realización, un método para usar un dispositivo 6 comprende las etapas de: (a) cargar el dispositivo de 1,25 voltios a 2.5 voltios a 100 amperios; (b) descargar el dispositivo a 1,25 voltios; y (c) medir menos de una caída del 30 % en una capacitancia inicial del dispositivo después de repetir la etapa (a) y la etapa (b) 70.000 veces. En una realización, un método para usar un dispositivo 6 comprende las etapas de: (a) cargar el dispositivo de 1,25 voltios a 2.5 voltios a 100 amperios; (b) descargar el dispositivo a 1,25 voltios; y (c) medir menos de una caída del 5% en una capacitancia inicial del dispositivo después de repetir la etapa (a) y la etapa (b) 70.000 veces.

En las realizaciones que siguen, se entenderá que la referencia a no uso y no uso de aditivo(s) en la fabricación de un dispositivo de almacenamiento de energía de acuerdo con la presente invención tiene en cuenta que el electrolito se puede usar durante una etapa final de inmersión/impregnación del electrolito del electrodo. Una etapa de inmersión/impregnación de electrolito del electrodo se utiliza normalmente antes de proporcionar un electrodo de condensador final acabado en una carcasa sellada. Además, aunque aditivos, tales como solventes, líquidos y similares, no se utilizan en la fabricación de las realizaciones descritas en el presente documento, durante la fabricación, se puede absorber una cierta cantidad de impurezas, por ejemplo, humedad, o adherirse desde un ambiente del entorno. Los expertos en la materia entenderán que las partículas secas utilizadas con las realizaciones y los procesos descritos en el presente documento también pueden, antes de ser proporcionadas por los fabricantes de partículas como partículas secas, haber sido procesadas previamente con aditivos y, por lo tanto, comprender uno o más residuos previos al proceso. Por estas razones, a pesar del no uso de aditivos, una o más de las realizaciones y procesos descritos aquí pueden requerir una etapa de secado (que, sin embargo, si se realiza con realizaciones de la presente invención puede ser mucho más corta que las etapas de secado de la técnica anterior) antes de una etapa final de impregnación de electrolitos para eliminar/reducir dichos residuos e impurezas del proceso previo mencionados anteriormente. Se identifica que incluso después de una o más etapas de secado, en la técnica anterior pueden estar presentes cantidades de traza de residuos e impurezas del proceso previo mencionados anteriormente, así como las realizaciones descritas en este documento.

En general, debido a que tanto la técnica anterior y realizaciones de la presente invención obtienen partículas de base y materiales de fabricantes similares, y porque ambos pueden estar expuestos a entornos de proceso previo similares, cantidades mensurables de residuos de proceso previo de la técnica anterior y las impurezas pueden ser similares en magnitud a las de las realizaciones de la presente invención, aunque pueden producirse variaciones debido a las diferencias en los procesos previos, los efectos ambientales, etc. En la técnica anterior, la magnitud de dichos residuos e impurezas del proceso previo es menor que la de los residuos e impurezas que quedan y que pueden medirse después de procesar los aditivos. Esta cantidad medible de residuos basados en aditivos de procesamiento e impurezas puede usarse como un indicador de que se han usado aditivos de procesamiento en un producto de dispositivo de almacenamiento de energía de la técnica anterior. La falta de tales cantidades medibles de aditivo de procesamiento también se puede usar para distinguir el no uso de aditivos de procesamiento en realizaciones de la presente invención.

La tabla 1 indica los resultados de un análisis químico de una película de electrodo de la técnica anterior y una realización de una película de electrodo seco fabricada de acuerdo con los principios descritos más adelante en este documento. El análisis químico fue realizado por Chemir Analytical Services, 2672 Metro Blvd., Maryland Heights, MO 63043, teléfono 314-291-6620. Se analizaron dos muestras con una primera muestra (Chemir 533572) compuesta de polvo finamente molido obtenido de una película de electrodo basada en aditivos de la técnica anterior vendida bajo la marca de electrodos EXCELLERATOR™ de W.L. Gore & Associates, Inc. 401 Airport Rd., Elkton, MD 21922, 410-392-444, que en una realización está referenciada con el número de pieza 102304. Una segunda muestra (Chemir 533571) comprendía una delgada lámina negra de material cortado en piezas de forma irregular de 1/8 a 1 pulgada (0,31 a 2,54 cm) obtenidas de una película seca 33 (como se explica en la figura 2g a continuación). La segunda muestra (Chemir 533571) comprendía una mezcla de partículas de aproximadamente 80 % a 90 % de carbono

activado, aproximadamente de 0 % a 15 % de carbono conductor y aproximadamente de 3 % a 15 % de aglutinante de PTFE en peso. Polvos de carbono adecuados están disponibles a partir de varias fuentes, incluidas las partículas de carbono activado YP-17 vendidas por Kuraray Chemical Co., LTD, Shin-hankyu Bldg. 9F Blvd. C-237, 1-12-39 Umeda, Kiata-ku, Osaka 530-8611, Japón; y partículas conductoras BP 2000 vendidas por Cabot Corp. 157 Concord Road, P.O. Box 7001, Billerica, MA 01821-7001, Teléfono: 978 663-3455. Una porción tarada de la muestra de la técnica anterior Chemir 53372 se transfirió a un tubo de pirólisis de cuarzo. El tubo con su contenido se colocó dentro de una sonda de pirólisis. La sonda se insertó luego en una entrada con válvula de un cromatógrafo de gases. El efluente de la columna se conectó directamente a un espectrómetro de masas que sirvió como detector. Esta configuración permitió que la muestra en la sonda se calentara a una temperatura predeterminada, lo que provocó que los analitos volátiles fueran arrastrados por una corriente de gas helio al gas en el cromatógrafo de gases y a través de la columna analítica, y que fuera detectado por el espectrómetro de masas. La sonda de pirólisis se calentó instantáneamente desde la temperatura ambiente a una velocidad de 5 grados C/milisegundo a 250 grados C y se mantuvo constante durante 30 segundos. El cromatógrafo de gases estaba equipado con una columna analítica Agilent DB-5 de 30 metros. La temperatura del horno del cromatógrafo de gases fue la siguiente: la temperatura inicial se mantuvo a 45 grados C durante 5 minutos y luego se incrementó a 20 grados C a 300 grados C y se mantuvo constante durante 12,5 minutos. Se llevó a cabo un procedimiento similar para la muestra 53371 de una película seca 33. Se detectaron olefinas hidrocarbonadas ramificadas de cadena larga en ambas muestras, con 2086 partes por millón (PPM) detectadas en la muestra de la técnica anterior, y con 493 PPM detectadas en la película seca 33. Los analitos dimetilamina y un propanoato de alquilo sustituido se detectaron en la muestra Chemir 53372 con 337 PPM y no se detectaron en la muestra Chemir 53371. Se prevé que el análisis futuro de otras películas de electrodo basados en aditivos de la técnica anterior proporcionará resultados similares con los que se pueda identificar y distinguir el uso de aditivos de procesamiento en la técnica anterior, o de manera equivalente, la no utilización de aditivos de las realizaciones descritas en el presente documento.

Uno o más aditivos de la técnica anterior, impurezas y residuos que existen en, o son utilizados por, y que pueden estar presentes en cantidades más bajas en realización de la presente invención que en la técnica anterior, incluyen: hidrocarburos, solventes de alto punto de ebullición, agentes antiespumantes, agentes tensioactivos, adyuvantes de dispersión, agua, espíritus minerales de pirrolidona, cetonas, nafta, acetatos, alcoholes, glicoles, tolueno, xileno, Isoparstm, plastificantes, y similares.

Tabla 1 Análisis de pirólisis GC/MS

Retención	Chemir 53371	Chemir 53372
Tiempo en minutos		(Técnica anterior)
1,65	0 PPM	0 PPM
12,3	0 PPM	0 PPM
13,6	0 PPM	Hidroxil tolueno butilado 337 PPM
20,3	0 PPM	0 PPM
20,6	Un hidrocarburo ramificado de cadena larga 493 PPM.	Una olefina hidrocarbonada ramificada de cadena larga 2086 PPM

Con referencia ahora a la figura 1a, se muestra un diagrama de bloques que ilustra un proceso para hacer un dispositivo electroquímico basado en partículas secas. Tal como se usa en el presente documento, el término "seco" implica el no uso de aditivos durante las etapas del proceso que se describen en este documento, aparte de durante la etapa final de electrólito de impregnación. El proceso que se muestra en la figura 1a comienza mezclando partículas de carbono seco y aglutinante seco. Como se discutió anteriormente, una o más de dichas partículas secas de carbono, suministradas por los fabricantes de partículas de carbono para su uso en este documento, pueden haber sido procesadas previamente. Los expertos en la materia entenderán que, dependiendo del tamaño de partícula, las partículas pueden describirse como polvos y similares, y que la referencia a las partículas no pretende limitar las realizaciones descritas en el presente documento, que deberían estar limitadas únicamente por las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes. Por ejemplo, dentro del alcance del término "partículas", la presente invención contempla polvos, esferas, plaquetas, escamas, fibras, nanotubos y otras partículas con otras dimensiones y otras relaciones de aspecto. En una realización, las partículas de carbono seco como se hace referencia en este documento se refieren a partículas de carbono activado 12 y/o partículas conductoras 14, y las partículas de aglutinante 16 como se hace referencia en este documento se refieren a un aglutinante seco inerte. En una realización, las partículas conductoras 14 comprenden partículas de carbono conductoras. En una realización, las partículas conductoras 14 comprenden partículas conductoras de grafito. En una realización, se prevé que las partículas conductoras 14 comprenden un polvo metálico o similar. En una realización, el aglutinante seco 16 comprende un fluoropolímero fibrilable, por ejemplo, partículas de politetrafluoroetileno (PTFE). Otros posibles aglutinantes fibrilables incluyen polipropileno de peso molecular ultra alto, polietileno, copolímeros, mezclas de polímeros y similares. Se entiende que la presente invención no debe estar limitada por las partículas y el aglutinante descrito o sugerido, sino más bien por las siguientes reivindicaciones. En una realización, mezclas particulares de partículas 12, 14 y aglutinante 16 comprenden aproximadamente de un 50 % a un 99 % de carbono activado, aproximadamente de un 0 % a un 25 % de carbono conductor y/o aproximadamente de un 0,5 % a un 50 % de aglutinante en peso. En una realización más particular, las mezclas de partículas incluyen aproximadamente de un 80 % a un 90 % de carbono activado, aproximadamente de

un 0 % a un 15 % de carbono conductor y aproximadamente de un 3 % a un 15 % de aglutinante en peso. En una realización, las partículas de carbono activado 12 comprenden un diámetro medio de aproximadamente 10 micrómetros. En una realización, las partículas de carbono conductor 14 comprenden diámetros menores de 20 micrómetros. En una realización, las partículas de aglutinante 16 comprenden un diámetro medio de aproximadamente 450 micrómetros. Polvos de carbono adecuados están disponibles a partir de varias fuentes, incluidas las partículas de carbono activado YP-17 vendidas por Kuraray Chemical Co., LTD, Shin-hankyu Bldg. 9F Blvd. C-237, 1-12-39 Umeda, Kiata-ku, Osaka 530-8611, Japón; y partículas conductoras BP 2000 vendidas por Cabot Corp. 157 Concord Road, P.O. Box 7001, Billerica, MA 01821-7001, Teléfono: 978 663-3455.

En la etapa 18, las partículas de carbono activado, carbono conductor, y aglutinante proporcionado durante las etapas 12, 14, y 16 respectivas se mezclan en seco para formar una mezcla seca. En una realización, las partículas secas 12, 14 y 16 se mezclan durante 1 a 10 minutos en un mezclador en V equipado con una barra mezcladora de alta intensidad hasta que se forma una mezcla seca uniforme. Los expertos en la materia identificarán que el tiempo de mezcla puede variar según el tamaño del lote, los materiales, el tamaño de las partículas, las densidades, así como otras propiedades, y aun así permanecer dentro del alcance de la presente invención. Con referencia a la etapa de mezcla 18, en una realización, la reducción del tamaño de partícula y la clasificación pueden llevarse a cabo como parte de la etapa de mezcla 18, o antes de la etapa de mezcla 18. La reducción de tamaño y la clasificación pueden mejorar la consistencia y la repetibilidad de la mezcla mezclada resultante y, en consecuencia, de la calidad de las películas de electrodo y los electrodos fabricados a partir de la mezcla mezclada seca.

Después de la etapa de mezcla en seco 18, aglutinante seco 16 dentro de las partículas secas se fibrila en una etapa fibrilación en seco 20. La etapa de fibrilación en seco 20 se efectúa utilizando una técnica de alto esfuerzo cortante sin líquido y sin solventes. Durante la etapa de fibrilación en seco 20 se aplican altas fuerzas de cizallamiento al aglutinante seco 16 para estirarlo físicamente. El aglutinante estirado forma una red de fibras delgadas en forma de banda que actúan para enredar, atrapar, unir y/o soportar las partículas secas 12 y 14. En una realización, la etapa de fibrilación 20 puede efectuarse usando un molino de chorro.

Con referencia ahora a las figuras 1b, 1c y 1d, se ven, respectivamente, vistas frontal, lateral y superior de un conjunto de molino de chorro 100 usado para realizar una etapa de fibrilación en seco 20. Por conveniencia, el conjunto de molino de chorro 100 está instalado en una mesa de equipo auxiliar móvil 105, e incluye indicadores 110 para mostrar varias temperaturas y presiones de gas que surgen durante la operación. Un conector de entrada de gas 115 recibe aire comprimido de una fuente externa y dirige el aire comprimido a través de un tubo interno (no mostrado) a una manguera de aire de alimentación 120 y una manguera de aire de molienda 125, que conducen y están conectadas a un molino de chorro 130. El molino de chorro 130 incluye: (1) un dispositivo de receptáculo de material similar a un embudo 135 que recibe aire de alimentación comprimido desde la manguera de aire de alimentación 120, y la mezcla de aglutinante de carbono mezclada de la etapa 18 desde un alimentador 140; (2) una cámara de molienda interna donde se procesa el material de la mezcla de aglutinante de carbono; y (3) una conexión de salida 145 para eliminar el material procesado. En la realización ilustrada, el molino de chorro 130 es un modelo Micronizer® de 4 pulgadas (10,16 cm) disponible por parte de Sturtevant, Inc., 348 Circuit Street, Hanover, MA 02339; número de teléfono (781) 829-6501. El alimentador 140 es un alimentador AccuRate® con un indicador de dial digital modelo 302M, disponible por parte de Schenck AccuRate®, 746 E. Milwaukee Street, P.O. Box 208, Whitewater, WI 53190; número de teléfono (888) 742-1249. El alimentador incluye los siguientes componentes: una tolva interna de 0,33 pies cúbicos (9,34 litros); una ayuda de flujo de agitación de paleta externa; un tornillo de alimentación de vuelo abierto de paso completo de 1,0 pulgadas (2,54 cm); un motor eléctrico TENV de CV de 90 VCC, 1.800 rpm; un controlador de montaje interno con una velocidad variable, relación de reducción de 50:1; y una fuente de alimentación de 110 voltios, monofásica, 60 Hz con un cable de alimentación. El alimentador 140 dispensa la mezcla de aglutinante de carbono proporcionada por la etapa 18 a una velocidad preestablecida. La velocidad se establece mediante el dial digital, que es capaz de ajustes entre 0 y 999, controlando linealmente la operación del alimentador. El ajuste más alto del dial del alimentador corresponde a una salida del alimentador de aproximadamente 12 kg por hora.

El alimentador 140 aparece en las figuras 1b y 1d, pero se ha omitido en la figura 1c, para evitar la obstrucción de vista de otros componentes del molino de chorro 130. El aire comprimido utilizado en el conjunto de molino de chorro 100 se proporciona por una combinación 200 de un compresor 205 y un tanque de almacenamiento de aire comprimido 210, ilustrado en las figuras 1e y 1f; la figura 1e es una vista frontal y la figura 1f es una vista desde arriba de la combinación 200. El compresor 205 utilizado en esta realización es un modelo GA 30-55C disponible por parte de Atlas Copco Compressors, Inc., 161 Lower Westfield Road, Holyoke, MA 01040; número de teléfono (413) 536-0600. El compresor 205 incluye las siguientes características y componentes: capacidad de suministro de aire de 180 pies cúbicos estándar por minuto ("SCFM") (5097 litros por minuto) a 125 PSIG (8,61 MPa); un motor de alta eficiencia de 40 CV, trifásico, 60 HZ y 460 VCA; un estrangulador de tensión reducida WYE-delta; almohadillas de aislamiento de caucho; un secador de aire refrigerado; filtros de aire y un separador de condensado; un enfriador de aire con una salida 206; y un panel de control y monitorización de aire 207. La capacidad de 180 SCFM del compresor 205 es más que suficiente para alimentar el molino de chorro Micronizer® 130 de 4 pulgadas (10,16 cm), que tiene una capacidad nominal de 55 SCFM (0,9 litros por minuto). El tanque de almacenamiento de aire comprimido 210 es un tanque receptor de 400 galones (1514 litros) con una válvula de seguridad, una válvula de drenaje automática y un manómetro. El compresor 205 proporciona aire comprimido al tanque 205 a través de una válvula de salida de aire comprimido 206, una manguera 215 y una válvula de entrada 211 del tanque.

Se identifica que el aire comprimido proporcionado bajo alta presión por el compresor 205 es preferiblemente lo más seco posible. Por lo tanto, en una realización, se puede agregar un filtro y/o secador en línea colocados de manera apropiada. En una realización, un rango de punto de rocío aceptable para el aire es de aproximadamente -20 a -40 grados F (-28 a -48 °C), y un contenido de agua de menos de aproximadamente 20 ppm. Aunque se discute que se efectúa por aire a alta presión, se entiende que se prevén otros gases suficientemente secos que se usan para fibrilar partículas aglutinantes utilizadas en realizaciones de la presente invención, por ejemplo, oxígeno, nitrógeno, helio y similares.

En el molino de chorro 130, la mezcla de aglutinante de carbono se inspira mediante venturi y se transfiere por el aire de alimentación comprimido en una cámara de molienda, donde se realiza la fibrilación de la mezcla. En una realización, la cámara de molienda está revestida con una cerámica de tal manera que se minimiza la abrasión de las paredes internas del molino de chorro y para mantener la pureza de la mezcla de aglutinante de carbono molida por el chorro resultante. La cámara de molienda, que tiene una forma generalmente cilíndrica, incluye una o más boquillas colocadas circunferencialmente. Las boquillas descargan el aire de molienda comprimido que es suministrado por la manguera de aire de molienda 125. Los chorros de aire comprimido inyectados por las boquillas aceleran las partículas de aglutinante de carbono y causan predominantemente colisiones de partícula con partícula, aunque también se producen algunas colisiones de partícula con pared. Las colisiones disipan la energía del aire comprimido con relativa rapidez, fibrilando el aglutinante seco 16 dentro de la mezcla e incorporando los agregados y aglomerados de partículas de carbono 12 y 14 en la red formada por el aglutinante fibrilado. Las colisiones también pueden causar la reducción de tamaño de los agregados de carbono y aglomerados. Las partículas 12, 14 y 16 que chocan giran en espiral hacia el centro de la cámara de molienda y salen de la cámara a través de la conexión de salida 145.

Con referencia ahora a las figuras 1g y 1h, se ven vistas frontal y superior, respectivamente, del conjunto de molino de chorro 100, un colector de polvo 160 y un contenedor de recogida 170 (referenciado además en la figura 2a como contenedor 20). En una realización, las partículas de aglutinante de carbono fibrilado que salen a través de la conexión de salida 145 son guiadas por una manguera de descarga 175 desde el molino de chorro 130 hacia un colector de polvo 160. En la realización ilustrada, el colector de polvo 160 es modelo CL-7-36-11 disponible por parte de Ultra Industries, Inc., 1908 DeKoven Avenue, Racine, Wisconsin 53403; número de teléfono (262) 633-5070. Dentro del colector de polvo 160, la salida del molino de chorro 130 se separa en (1) aire, y (2) una mezcla 20 de partículas de aglutinante de carbono fibriladas y secas. La mezcla de aglutinante de carbono se recoge en el contenedor 170, mientras que el aire se filtra con uno o más filtros y luego se descarga. Los filtros, que pueden ser internos o externos al colector de polvo 160, se limpian periódicamente y el polvo se desecha. La operación del colector de polvo se dirige desde un panel de control 180.

Se ha identificado que un material compuesto seco, que se proporciona mediante la etapa fibrilación en seco 20, conserva su partícula homogénea como propiedades durante un período de tiempo limitado. En una realización, debido a las fuerzas, por ejemplo, las fuerzas gravitacionales ejercidas sobre las partículas secas 12, 14 y 16, el material compuesto comienza a asentarse de tal manera que los espacios y huecos que existen entre las partículas secas 12, 14, 16 después de la etapa 20 gradualmente se reducirán en volumen. En una realización, después de un período de tiempo relativamente corto, por ejemplo, aproximadamente 10 minutos, las partículas secas 12, 14, 16 se compactan juntas y comienzan a formar grupos o trozos, de manera que las propiedades homogéneas del material compuesto pueden disminuir y o de tal manera que los procesos posteriores que requieren materiales compuestos que fluyen libremente se hacen más difíciles o imposibles de lograr. Por consiguiente, en una realización, se identifica que un material compuesto seco como el proporcionado por la etapa 20 debe utilizarse antes de que sus propiedades homogéneas ya no estén suficientemente presentes y/o que se tomen etapas para mantener el material compuesto suficientemente aireado para evitar la aglomeración.

Hay que señalar que los componentes de procesamiento específicos descritos hasta ahora pueden variar siempre que se logre la intención de las realizaciones descritas en este documento. Por ejemplo, las técnicas y la maquinaria que se prevén para un uso potencial para proporcionar fuerzas de cizalladura elevadas para efectuar una etapa de fibrilación en seco 20 incluyen molienda por chorro, fresado de pasador, pulverización por impacto y molino de martillo, y otras técnicas y aparatos. Además, en el ejemplo, se puede usar una amplia selección de colectores de polvo en realizaciones alternativas, que van desde simples bolsas que cuelgan libremente a diseños de carcasas complicadas con filtros de cartucho o bolsas limpiadas por pulsos. De manera similar, otros alimentadores pueden sustituirse fácilmente en el conjunto 100, incluyendo alimentadores volumétricos convencionales, alimentadores volumétricos de pérdida de peso y alimentadores vibratorios. El tamaño, la marca y otros parámetros del molino de chorro 130 y del aparato de suministro de aire comprimido (el compresor 205 y el tanque de almacenamiento de aire comprimido 210) también pueden variar y mantener los beneficios y ventajas de la presente invención.

Los presentes inventores han realizado una serie de experimentos para investigar los efectos de tres factores en la operación del conjunto de molino de chorro 100 en cualidades del material compuesto seco proporcionadas por la etapa de fibrilación en seco 20, y en las películas de electrodo compactadas/calandradas fabricadas a partir de mismo. Los tres factores son estos: (1) presión de aire de alimentación, (2) presión de aire de molienda y (3) velocidad de alimentación. Las cualidades observadas incluían la resistencia a la tracción en anchura (es decir, en la dirección transversal a la dirección del movimiento de una película de electrodo seco en una calandria de alta presión durante

un proceso de compactación); resistencia a la tracción en longitud (es decir, en la dirección del movimiento de la película seca); resistividad de la mezcla procesada en molino de chorro proporcionada por la etapa de fibrilación en seco 20; resistencia interna de los electrodos hechos de la película de electrodo seco en una aplicación de condensador de doble capa; y capacitancia específica lograda en una aplicación de condensador de doble capa. Se obtuvieron valores de resistencia y capacitancia específica para los ciclos de los condensadores de carga (arriba) y de descarga (abajo).

El diseño de experimentos ("DOE") incluía una investigación de ocho experimentos de tres factores realizada con películas de electrodos secas secadas durante 3 horas bajo condiciones de vacío a 160 grados Celsius. Se produjeron cinco o seis muestras en cada uno de los experimentos, y se promediaron los valores medidos en las muestras de cada experimento para obtener un resultado más fiable. Los experimentos de tres factores incluyeron los siguientes puntos para los tres factores:

1. La velocidad de alimentación se ajustó a indicaciones de 250 y 800 unidades en el dial del alimentador utilizado. Recuerde que la velocidad de alimentación tiene una dependencia lineal de la configuración del dial, y que una configuración de escala completa de 999 corresponde a una velocidad de producción de aproximadamente 12 kg por hora (y, por lo tanto, una tasa de consumo de material sustancialmente similar). Por lo tanto, las configuraciones de 250 unidades correspondieron a una velocidad de alimentación de aproximadamente 3 kg por hora, mientras que las configuraciones de 800 unidades correspondieron a una velocidad de alimentación de aproximadamente 9,6 kg por hora. De acuerdo con la lengua vernácula estándar utilizada en la teoría del diseño de experimentos, en las tablas y gráficos que se acompañan, la configuración anterior se designa como un punto "0", y la configuración última se designa como un punto "1".
2. La presión del aire de molienda se fijó alternativamente a 85 psi (5,97 kg/cm²) y 110 psi (7,73 kg/cm²), correspondientes, respectivamente, a los puntos "0" y "1" en las tablas y gráficos que se acompañan.
3. La presión del aire de alimentación (también conocida como presión del aire de inyección) se estableció en 60 y 70 psi (4,21 kg/cm² y 4,92 kg/cm²), correspondientes, respectivamente, a los puntos "0" y "1".

Volviendo primero a mediciones de resistencia a la tracción, tiras de anchura estándar se prepararon a partir de cada muestra, y la medición de resistencia a la tracción de cada muestra se normalizó a un espesor de un mil (0,0254 mm). Los resultados para las mediciones de resistencia a la tracción en longitud y en anchura aparecen en las Tablas 2 y 3 a continuación.

TABLA 2 Resistencia a la tracción en longitud

Exp. n.º	FACTORES (Velocidad de alimentación, psi de molido, psi de alimentación)	PUNTOS DOE	ESPESOR DE LA MUESTRA (mil)	RESISTENCIA A LA TRACCIÓN EN LONGITUD (gramos)	RESISTENCIA A LA TRACCIÓN NORMALIZADA EN LONGITUD (g/mil)
1	250/85/60	0/0/0	6,1	123,00	20,164
2	250/85/70	0/0/1	5,5	146,00	26,545
3	250/110/60	0/1/0	6,2	166,00	26,774
4	250/110/70	0/1/1	6,1	108,00	17,705
5	800/85/60	1/0/0	6,0	132,00	22,000
6	800/85/70	1/0/1	5,8	145,00	25,000
7	800/110/60	1/1/0	6,0	135,00	22,500
8	800/110/70	1/1/1	6,2	141,00	22,742

TABLA 3 Resistencia a la tracción en anchura

Exp. n.º	Factores (Velocidad de alimentación, psi de molido, psi de alimentación)	Puntos DOE	Espesor de la muestra (mil)	Resistencia a la tracción en longitud (gramos)	Resistencia a la tracción normalizada en longitud (g/mil)
1	250/85/60	0/0/0	6,1	63,00	10,328
2	250/85/70	0/0/1	5,5	66,00	12,000
3	250/110/60	0/1/0	6,2	77,00	12,419
4	250/110/70	0/1/1	6,1	59,00	9,672
5	800/85/60	1/0/0	6,0	58,00	9,667
6	800/85/70	1/0/1	5,8	70,00	12,069
7	800/110/60	1/1/0	6,0	61,00	10,167
8	800/110/70	1/1/1	6,2	63,00	10,161

La tabla 4 a continuación presenta medidas de resistividad de una mezcla de partículas en seco en un molino de chorro proporcionadas por la etapa de fibrilación en seco 20. Debe tenerse en cuenta que las medidas de resistividad

se tomaron antes de que la mezcla se procesara en una película de electrodo seco.

TABLA 4 Resistencia en seco

Exp. n.º	Factores (Velocidad de alimentación, psi de molido, psi de alimentación)	Puntos DOE	RESISTENCIA EN SECO (Ohmios)
1	250/85/60	0/0/0	0,267
2	250/85/70	0/0/1	0,229
3	250/110/60	0/1/0	0,221
4	250/110/70	0/1/1	0,212
5	800/85/60	1/0/0	0,233
6	800/85/70	1/0/1	0,208
7	800/110/60	1/1/0	0,241
8	800/110/70	1/1/1	0,256

Con referencia ahora a las figuras 1i, 1j y 1k, se ilustran los efectos de los tres factores sobre la resistencia a la tracción en longitud, resistencia a la tracción en anchura y resistividad en seco. Debe tenerse en cuenta que cada punto final para una línea de factor particular (*es decir*, la línea de velocidad de alimentación, la línea de presión de molienda o la línea de presión de inyección) en un gráfico corresponde a un valor medido del parámetro de calidad (*es decir*, resistencia a la tracción o resistividad) promediado en todos los experimentos con el factor clave particular, que se mantuvieron en "0" o "1", según sea el caso. Por lo tanto, el punto final "0" de la línea de velocidad de alimentación (el punto más a la izquierda) representa la resistencia a la tracción promediada en experimentos numerados 1-4, mientras que el punto final "1" en la misma línea representa la resistencia a la tracción promediada experimentos numerados 4-8. Como puede verse en las figuras 1i y 1j, aumentar la presión de inyección tiene un efecto positivo de moderado a grande en la resistencia a la tracción de una película de electrodo. Al mismo tiempo, aumentar la presión de inyección tiene el mayor efecto sobre la resistencia en seco de la mezcla de polvo, inundando los efectos de la velocidad de alimentación y la presión de molienda. La resistencia en seco disminuye al aumentar la presión de inyección. Por lo tanto, las tres cualidades se benefician de aumentar la presión de inyección.

En la Tabla 5 siguiente se presentan datos para capacitancias finales medidas en condensadores de doble capa que utilizan películas de electrodos secos hechos de partículas fibriladas secas como se describe en el presente documento mediante cada uno de los 8 experimentos, promediadas en el tamaño de la muestra de cada experimento. Debe tenerse en cuenta que C_{arriba} se refiere a las capacitancias medidas al cargar condensadores de doble capa, mientras que los valores C_{abajo} se midieron al descargar los condensadores. Como en el caso de los datos de resistencia a la tracción, las capacitancias se normalizaron al espesor de la película del electrodo. En este caso, sin embargo, los espesores han cambiado, porque la película seca ha sufrido compresión en un estrechamiento a alta presión durante el proceso de unión de la película a un colector de corriente. Se observa que, al obtener los resultados particulares de la Tabla 5, la película de electrodo seco se unió a un colector de corriente mediante una capa intermedia de adhesivo. La normalización se llevó a cabo hasta el espesor estándar de 0,150 milímetros.

TABLA 5 C_{arriba} y C_{abajo}

Exp. n.º	Factores (Velocidad de alimentación, psi de molido, psi de alimentación)	Puntos DOE	Espesor de la muestra (mm)	C_{arriba} (Faradios)	C_{arriba} normalizada (Faradios)	C_{abajo} (Faradios)	C_{abajo} NORMALIZADA (Faradios)
1	250/85/60	0/0/0	0,149	1,09	1,097	1,08	1,087
2	250/85/70	0/0/1	0,133	0,98	1,105	0,97	1,094
3	250/110/60	0/1/0	0,153	1,12	1,098	1,11	1,088
4	250/110/70	0/1/1	0,147	1,08	1,102	1,07	1,092
5	800/85/60	1/0/0	0,148	1,07	1,084	1,06	1,074
6	800/85/70	1/0/1	0,135	1,00	1,111	0,99	1,100
7	800/110/60	1/1/0	0,150	1,08	1,080	1,07	1,070
8	800/110/70	1/1/1	0,153	1,14	1,118	1,14	1,118

En la Tabla 6 se presentan datos para resistencias medidas en cada uno de los 8 experimentos, promediadas en el tamaño de la muestra de cada experimento. De manera similar a la tabla anterior, R_{arriba} designa los valores de resistencia medidos al cargar condensadores de doble capa, mientras que R_{abajo} se refiere a los valores de resistencia medidos al descargar los condensadores.

TABLA 6 R_{arriba} y R_{abajo}

Exp. n.º	Factores (Velocidad de alimentación, psi de molido, psi de	Puntos DOE	Espesor de la muestra (mm)	Resistencia del electrodo R_{arriba} (Ohmios)	Resistencia del electrodo R_{abajo} (Ohmios)
----------	--	------------	----------------------------	---	--

	alimentación)				
1	250/85/60	0/0/0	0,149	1,73	1,16
2	250/85/70	0/0/1	0,133	1,67	1,04
3	250/110/60	0/1/0	0,153	1,63	1,07
4	250/110/70	0/1/1	0,147	1,64	1,07
5	800/85/60	1/0/0	0,148	1,68	1,11
6	800/85/70	1/0/1	0,135	1,60	1,03
7	800/110/60	1/1/0	0,150	1,80	1,25
8	800/110/70	1/1/1	0,153	1,54	1,05

Para ayudar a visualizar los datos anteriores e identificar las tendencias de los datos, se presentan las figuras 1m y 1n, las cuales ilustran gráficamente la importancia relativa de los tres factores en el R_{abajo} resultante y C_{arriba} normalizada. Debe tenerse en cuenta que en la figura 1m, la velocidad de alimentación y las líneas de presión de molienda son sustancialmente coincidentes.

Una vez más, el aumento de la presión de inyección beneficia a la resistencia del electrodo R_{abajo} (bajándola), y a la capacitancia normalizada C_{arriba} (aumentándola). Además, el efecto de la presión de inyección es mayor que los efectos de los otros dos factores. De hecho, el efecto de la presión de inyección en la capacitancia normalizada supera los efectos de la velocidad de alimentación y los factores de presión de molienda, al menos para los intervalos de factores investigados.

Se han obtenido datos adicionales que relacionan C_{arriba} y R_{abajo} con aumentos adicionales en la presión de inyección. Aquí, la velocidad de alimentación y la presión de molienda se mantuvieron constantes a 250 unidades y 110 psi (7,73 kg/cm²), respectivamente, mientras que la presión de inyección durante la producción se estableció en 70 psi (4,92 kg/cm²), 85 psi (5,97 kg/cm²) y 100 psi (7,03 kg/cm²). Los gráficos de barras en la figura 1p ilustran estos datos. Como se puede ver en estos gráficos, la capacitancia normalizada C_{arriba} se modificó poco al aumentar la presión de inyección más allá de cierto punto, mientras que la resistencia del electrodo mostró una caída de varios puntos porcentuales cuando la presión de inyección aumentó de 85 psi (5,97 kg/cm²) a 100 psi (7,03 kg/cm²). Los inventores de este documento creen que aumentar la presión de inyección más allá de 100 psi (7,03 kg/cm²) mejoraría aún más el rendimiento del electrodo, particularmente al disminuir la resistencia interna del electrodo.

Aunque la mezcla en seco 18 y la etapa de fibrilación en seco 20 se han discutido en el presente documento como dos etapas separadas que utilizan múltiples aparatos, se prevé que las etapas 18 y 20 podrían llevarse a cabo en una sola etapa en la que un aparato recibe partículas secas 12, 14, y/o 16 como corrientes separadas para mezclar las partículas y luego fibrilar las partículas. Por consiguiente, se entiende que las realizaciones en el presente documento no deberían estar limitadas por las etapas 18 y 20, sino por las siguientes reivindicaciones. Además, los párrafos anteriores describen con considerable detalle los métodos inventivos para mezclas de carbono y aglutinante en seco para fabricar películas secas, sin embargo, ni las realizaciones específicas de la invención en su conjunto, ni las de sus características individuales deben limitar los principios generales descritos en este documento, el cual debería estar limitado solo por las reivindicaciones adjuntas.

Se identificó que, para formar una película seca autoportante con física adecuada, así como propiedades eléctricas para su uso en un condensador como se describe adicionalmente en este documento, se necesitan fuerzas de cizallamiento suficientemente altas. En contraste con las etapas de fibrilación de la técnica anterior basadas en aditivos, la presente invención proporciona tales fuerzas de cizallamiento sin usar auxiliares de procesamiento o aditivos. Además, con la presente invención no se usan aditivos antes, durante o después de la aplicación de las fuerzas de cizallamiento. Numerosos beneficios se derivan de la no utilización de los aditivos de la técnica anterior, entre ellos: la reducción de las etapas del proceso y el aparato de procesamiento, el aumento del rendimiento, la eliminación o reducción sustancial de residuos e impurezas que pueden derivarse del uso de aditivos y las etapas del proceso basadas en aditivos, así como otros beneficios que se discuten o que pueden comprender los expertos en la técnica a partir de la descripción de las realizaciones adjuntas.

Con referencia a la figura 1a, el proceso ilustrado también incluye las etapas 21 y 23, en las que las partículas conductoras secas 21 y el aglutinante seco 23 se mezclan en una etapa de mezcla en seco 19. La etapa 19, así como la posible etapa 26, tampoco utiliza aditivos antes, durante o después de las etapas. En una realización, las partículas conductoras secas 21 comprenden partículas de carbono conductoras. En una realización, las partículas conductoras secas 21 comprenden partículas conductoras de grafito. En una realización, se prevé que las partículas conductoras puedan comprender un polvo metálico similar. En una realización, el aglutinante seco 23 comprende un material termoplástico seco. En una realización, el aglutinante seco comprende fluoropolímero no fibrilizable. En una realización, el aglutinante seco 23 comprende partículas de polietileno. En una realización, el aglutinante seco 23 comprende partículas de polipropileno u óxido de polipropileno. En una realización, el material termoplástico se selecciona de clases de poliolefina de termoplástico conocidas por los expertos en la técnica. Otros termoplásticos de interés y previstos para uso potencial incluyen homo y copolímeros, óxidos olefinicos, cauchos, cauchos de butadieno, cauchos de nitrilo, poliisobutileno, poli (vinilésteres), poli (acetato de vinilo), poliácrlato, polímeros de fluorocarbono, con una selección de termoplásticos dictada por su punto de fusión, adhesión del metal y estabilidad electroquímica y

de solventes en presencia de un electrolito posteriormente utilizado. En otras realizaciones, los aglutinantes de tipo termoestable y/o de fraguado por radiación se consideran útiles. La presente invención, por lo tanto, no debe estar limitada por los aglutinantes descritos y sugeridos, sino solo por las reivindicaciones que siguen.

5 Como se ha dicho, una deficiencia en la técnica anterior a base de aditivo es que residuos de aditivo, impurezas, y similares se mantienen, incluso después de una o más etapas de secado largo. La existencia de tales residuos es indeseable para una fiabilidad a largo plazo cuando se realiza una etapa posterior de impregnación de electrolitos para activar un electrodo de dispositivo electroquímico. Por ejemplo, cuando se usa un electrolito a base de acetonitrilo, las interacciones químicas y/o electroquímicas entre el acetonitrilo y los residuos e impurezas pueden causar procesos químicos destructivos no deseados en, y/o una inflamación de, un electrodo de dispositivo electroquímico. Otros electrolitos de interés incluyen electrolitos a base de carbonato (carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo), soluciones acuosas alcalinas (KOH, NaOH) o ácidas (H₂SO₄). Se identifica cuando los aditivos de procesamiento se reducen o eliminan sustancialmente de la fabricación de estructuras de dispositivos electroquímicos, como con una o más de las realizaciones descritas en el presente documento, los procesos químicos y/o electroquímicos destructivos no deseados de la técnica anterior y la hinchazón causada por las interacciones de los residuos e impurezas con electrolito se reducen o se eliminan sustancialmente.

En una realización, las partículas de carbono seco 21 y las partículas de aglutinante seco 23 se utilizan en una proporción de aproximadamente un 40 % a un 60 % de aglutinante a aproximadamente un 40 % a un 60 % de carbono conductor en peso. En la etapa 19, las partículas de carbono seco 21 y el material aglutinante seco 23 se mezclan en seco en un mezclador en V durante aproximadamente 5 minutos. En una realización, las partículas de carbono conductor 21 comprenden un diámetro medio de aproximadamente 10 micrómetros. En una realización, las partículas de aglutinante 23 comprenden un diámetro medio de aproximadamente 10 micrómetros o menos. Otros tamaños de partícula también están dentro del alcance de la invención, y deberían estar limitados solamente por el alcance de las reivindicaciones. En una realización, (descrita adicionalmente por la figura 2a), la mezcla de partículas secas proporcionada en la etapa 19 se usa en una etapa de alimentación en seco 22. En una realización (descrita adicionalmente por la figura 2g), la mezcla de partículas secas en la etapa 19 se puede usar en una etapa de alimentación en seco 29, en lugar de la etapa de alimentación en seco 22. Para mejorar la suspensión y las características de las partículas proporcionadas por el contenedor 19, se puede introducir una pequeña cantidad de aglutinante fibrilable (por ejemplo, aglutinante 16) en la mezcla de las partículas de carbono seco 21 y las partículas de aglutinante seco 23, y se fibrila en seco en una etapa de fibrilación en seco 26 antes de una etapa de alimentación en seco 22 o 29 respectiva.

Con referencia ahora a la figura 2a, y las figuras anteriores, según sea necesario, se ven uno o más aparatos usados para formar una o más estructuras de dispositivo de energía. En una realización, en la etapa 22, las mezclas separadas respectivas de partículas secas formadas en las etapas 19 y 20 se proporcionan a los respectivos contenedores 19 y 20. En una realización, las partículas secas del contenedor 19 se proporcionan en una relación de aproximadamente 1 gramo a aproximadamente 100 gramos por cada 1000 gramos de partículas secas proporcionadas por el contenedor 20. Los contenedores se colocan sobre un dispositivo 41 de una variedad utilizada por los expertos en la técnica para compactar y/o calandrar materiales en láminas. La función de compactación y/o calandrado proporcionada por el dispositivo 41 puede lograrse mediante un laminador, una calandria, una prensa de cinta, una prensa de placa plana y similares, así como otras conocidas por los expertos en la técnica. Por lo tanto, aunque se muestra en una configuración particular, los expertos en la técnica entenderán que se podrían proporcionar variaciones y otras realizaciones del dispositivo 41 para lograr uno o más de los beneficios y ventajas descritos en el presente documento, que deberían estar limitados únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

Con referencia ahora a la figura 2b, y las figuras anteriores, según sea necesario, se ve un aparato utilizado para formar una o más estructuras de electrodo. Como se muestra en la figura 2b, las partículas secas en los contenedores 19 y 20 se alimentan como partículas secas que fluyen libremente a un estrechamiento a alta presión de un molino de rodillos 32. A medida que se alimentan hacia el estrechamiento, las corrientes separadas de partículas secas se entremezclan y comienzan a perder su libertad de movimiento. Se identifica que el uso de partículas relativamente pequeñas en una o más de las realizaciones descritas en el presente documento permite que se pueda lograr una buena mezcla de partículas y altas densidades de empaquetado y que, como resultado, se pueda lograr una menor resistividad concomitante. El grado de mezcla se puede determinar en una medida determinada por los requisitos del proceso y los ajustes correspondientes. Por ejemplo, una cuchilla de separación 35 se puede ajustar tanto en dirección vertical como horizontal para cambiar el grado de mezcla deseada entre las corrientes de partículas secas. La velocidad de rotación de cada rollo puede ser diferente o igual a lo determinado por los requisitos del proceso. Una película seca compacta 34 combinada resultante sale del molino de rodillos 32 y es autoportante después de solo un pase de compactación a través del molino de rodillos 32. La capacidad de proporcionar una película autoportante en una sola pasada elimina numerosas etapas de plegado y múltiples etapas de compactación/calandrado, que en las realizaciones de la técnica anterior se usan para reforzar películas para darles la resistencia a la tracción necesaria para su posterior manejo y procesamiento. Debido a que la película seca mezclada 34 puede ser suficientemente autoportante después de una pasada a través del laminador 32, se puede formar fácil y rápidamente en una hoja continua larga e integral, que se puede enrollar para su uso posterior en un proceso de fabricación a escala comercial. La película seca 34 se puede formar como una lámina autoportante que está limitada en longitud solamente por la capacidad del equipo de rebobinado. En una realización, la película seca tiene una longitud de entre 1 y 5000 metros.

En comparación con algunas películas basadas en aditivos de la técnica anterior que se describen como películas de área finita no autoportantes y/o pequeñas, las películas autoportantes secas descritas en este documento son más adecuadas económicamente para la fabricación comercial a gran escala.

Con referencia ahora a la figura 2c y a las figuras anteriores, según sea necesario, se ve un diagrama que representa el grado de mezcla que se produce entre las partículas de los contenedores 19 y 20. En la figura 2c, se representa una sección transversal de partículas secas entremezcladas en el punto de aplicación a la línea de contacto a alta presión del laminador 32, con "T" siendo un espesor total de la película seca mezclada 34 en un punto de salida del estrechamiento a alta presión. La curva en la figura 2c representa la concentración/cantidad relativa de una partícula seca particular en un espesor dado de la película seca 34, medida desde el lado derecho de la película seca 34 en la figura 2b (el espesor del eje y es el espesor de película, y el eje x es la concentración/cantidad relativa de una partícula seca particular). Por ejemplo, en un espesor dado medido desde el lado derecho de la película seca 34, se puede representar la cantidad de un tipo de partícula seca del contenedor 19 (como un porcentaje del total de partículas secas entremezcladas que generalmente existen en un espesor particular) por un valor del eje X "I". Como se ilustra, a un espesor cero de la película seca 34 (representada a una altura cero a lo largo del eje Y), el porcentaje de partículas de aglutinante seco "I" del contenedor 19 estará en un máximo, y en un espesor que se aproxima a "T", el porcentaje de partículas secas del contenedor 19 se acercará a cero.

Con referencia ahora a la figura 2d, y a las figuras anteriores, según sea necesario, se ve un diagrama que ilustra una distribución de los tamaños de aglutinante seco y partículas de carbono. En una realización, la distribución del tamaño del aglutinante seco y las partículas de carbono proporcionadas por el contenedor 19 puede representarse por una curva con un pico centralizado, representando el pico de la curva una cantidad máxima de partículas secas con un tamaño de partícula particular, y los lados del pico que representa cantidades menores de partículas secas con tamaños de partículas menores y mayores. En la etapa 24 de compactación/calandrado en seco, las partículas secas entremezcladas proporcionadas por la etapa 22 son compactadas por el molino de rodillos 32 para formar la película seca 34 en una película seca mezclada. En una realización, las partículas secas del contenedor 19 se entremezclan dentro de un espesor particular de la película seca 34 resultante, de manera que, a cualquier distancia dada dentro del espesor, la distribución de tamaño de las partículas secas 19 es la misma o similar a la existente antes de la aplicación de las partículas secas al molino de rodillos 32 (es decir, como se ilustra en la figura 2d). Un tipo similar de mezcla de las partículas secas del contenedor 20 también se produce dentro de la película seca 34 (no mostrada).

En una realización, el proceso descrito por las figuras 2a-d se realiza a una temperatura de operación, en la que la temperatura puede variar según el tipo de aglutinante seco seleccionado para uso en las etapas 16 y 23, pero de tal manera que la temperatura sea menor que el punto de fusión del aglutinante seco 23 y/o sea suficiente para ablandar el aglutinante seco 16. En una realización, se identifica que cuando se usan partículas de aglutinante seco 23 con un punto de fusión de 150 grados en la etapa 23, la temperatura de operación en el laminador 32 es de aproximadamente 100 grados centígrados. En otras realizaciones, el aglutinante seco en la etapa 23 puede seleccionarse para que comprenda un punto de fusión que varía dentro de un intervalo de aproximadamente 50 grados centígrados y aproximadamente 350 grados centígrados, con cambios apropiados realizados a la temperatura de operación en el estrechamiento.

La película seca 34 resultante se puede separar del molino de rodillos 32 utilizando una cuchilla doctor, o el borde de una fina tira de plástico u otro material de separación, incluyendo metal o papel. Una vez que el borde anterior de la película seca 34 se retira de la línea de contacto, el peso de la película seca autoportante y la tensión de la película pueden actuar para separar la película seca 34 restante que sale del molino de rodillos 32. La película seca autoportante 34 se puede alimentar a través de un sistema de control de tensión 36 a una calandria 38. La calandria 38 puede compactar y densificar aún más la película seca 34. Se pueden usar etapas de calandrado adicionales para reducir aún más el espesor de la película seca y para aumentar la resistencia a la tracción. En una realización, la película seca 34 comprende una densidad de calandrado de aproximadamente 0,50-0,70 g/cm².

Con referencia ahora a las figuras 2e-f, se ven partículas de carbono encapsuladas por el aglutinante disuelto de la técnica anterior, y partículas de carbono secas unidas al aglutinante seco de la presente invención, respectivamente. En la técnica anterior, las fuerzas de tipo capilar causadas por la presencia de solventes difunden partículas de aglutinante disuelto en una capa de adhesivo/aglutinante basada en suspensión húmeda en una capa de película de electrodo basada en aditivo. En la técnica anterior, las partículas de carbono dentro de la capa de electrodo se encapsulan completamente por el aglutinante disuelto difuso, que cuando se seca se acopla a las capas de adhesivo/aglutinante y de película de electrodo juntas. El secado posterior del solvente da como resultado una interfaz entre las dos capas donde las partículas de carbono dentro de la capa del electrodo se evitan mediante la conducción del aglutinante de encapsulación, causando así indeseablemente un aumento de la resistencia interfacial. En la técnica anterior, el grado en que las partículas de aglutinante de la capa de adhesivo/aglutinante están presentes dentro de la capa de película de electrodo se ve limitado por el tamaño de las partículas que comprenden cada capa, por ejemplo, como cuando partículas relativamente grandes que comprenden la capa de adhesivo/aglutinante húmeda se bloquean de difundirse en partículas estrechamente compactadas de la capa de película de electrodo basada en aditivo.

En contraste con la técnica anterior, las partículas de los contenedores 19 y 20 se vuelven entremezcladas dentro de la película seca 34, de tal manera que cada uno se puede identificar para existir dentro de un espesor "T" de la película

seca con un gradiente de concentración particular. Un gradiente de concentración asociado con las partículas del contenedor 19 está en un máximo en el lado derecho de la película seca entremezclada 34 y disminuye cuando se mide hacia el lado izquierdo de la película seca entremezclada 34, y un segundo gradiente de concentración asociado con partículas del contenedor 20 está como máximo en el lado izquierdo de la película seca entremezclada 34 y disminuye cuando se mide hacia el lado derecho de la película seca entremezclada 34. Los gradientes opuestos de partículas proporcionados por el contenedor 19 y 20 se superponen de manera que la funcionalidad proporcionada por capas separadas de la técnica anterior puede ser proporcionada por una película seca 34 de la presente invención. En una realización, un gradiente asociado con partículas del contenedor 20 proporciona una funcionalidad similar a la de una capa de película de electrodo basada en aditivos de la técnica anterior, y el gradiente asociado con partículas del contenedor 19 proporciona una funcionalidad similar a la de una capa de adhesivo/aglutinante basada en aditivos de la técnica anterior. La presente invención permite que distribuciones iguales de todos los tamaños de partícula se puedan entremezclar suavemente (es decir, formar un gradiente suave) dentro de la película seca entremezclada 34. Se entiende que con los ajustes apropiados a la cuchilla 35, se puede hacer que el gradiente de partículas secas 19 dentro de la película seca 34 penetre en todo el espesor de la película seca, o que penetre solo dentro de un cierto espesor de la película seca. En una realización, la penetración del gradiente de partículas secas 19 es de aproximadamente 5 a 15 micrómetros. En parte, debido al gradiente de partículas secas 19 que puede crearse dentro de la película seca 34 mediante la mezcla antes mencionada, se identifica que es necesario utilizar una menor cantidad de partículas secas para proporcionar una superficie de la película seca con una propiedad adhesiva particular, que si las partículas secas 19 y las partículas secas 20 fueran premezcladas en toda la película seca.

En la técnica anterior, la posterior aplicación del electrolito a un aditivo a base de una combinación de dos capas de adhesivo/aglutinante y película de electrodo puede provocar que el aglutinante, los residuos de aditivos, y las impurezas dentro de las capas se disuelvan y, por lo tanto, las dos capas eventualmente se degraden y/o deslaminen. En contraste, debido a que las partículas aglutinantes de la presente invención se distribuyen uniformemente dentro de la película seca de acuerdo con su gradiente y/o porque no se usan aditivos, y/o porque las partículas aglutinantes pueden seleccionarse para ser sustancialmente impermeables, insolubles y/o inertes a una amplia clase de aditivos y/o electrolitos, dicha delaminación y degradación destructiva puede reducirse o eliminarse sustancialmente.

La presente invención proporciona una entremezcla de película seca 34, de tal manera que las suaves transiciones de los gradientes de solapamiento de las partículas entremezcladas proporcionadas por los recipientes 19 y 20 permiten que se cree una resistencia interfacial minimizada. Debido a que las partículas de aglutinante seco 23 no están sujetas y/o no se disuelven durante la mezcla, no encapsulan completamente las partículas 12, 14 y 21. Más bien, como se muestra en la figura 2f, después de las etapas de compactación, y/o calandrado y/o calentamiento, las partículas de aglutinante seco 23 se ablandan lo suficiente como para que se adhieran a las partículas 12, 14 y 21. Debido a que las partículas de aglutinante seco 23 no están completamente disueltas como ocurre en la técnica anterior, las partículas 23 se unen de una manera que deja expuesta cierta cantidad de área de superficie de las partículas 12, 14 y 21; por lo tanto, un área de superficie expuesta de una partícula conductora seca puede hacer contacto directo con las áreas de superficie de otras partículas conductoras. Debido a que el contacto directo de partícula conductora a partícula no se ve impedido sustancialmente por el uso de partículas de aglutinante seco 23, se puede lograr una resistencia interfacial mejorada con respecto a la de las partículas conductoras encapsuladas de aglutinante de la técnica anterior.

La película seca entremezclada 34 también exhibe propiedades de superficie diferentes y asimétricas en superficies opuestas, lo que contrasta con la técnica anterior, en la que existen las propiedades de superficie similares en lados opuestos de cada una de las capas de adhesivo/aglutinante y de electrodos separados. Las propiedades superficiales asimétricas de la película seca 34 pueden usarse para facilitar una unión mejorada y el contacto eléctrico a un colector de corriente usado posteriormente (figura 3 a continuación). Por ejemplo, cuando se une a un colector de corriente, la única película seca 34 de la presente invención introduce solo una interfaz distinta entre el colector de corriente y la película seca 34, que contrasta con la técnica anterior, en la que existe un primer límite de resistencia interfacial distinto entre un colector y una interfaz de capa adhesiva/aglutinante basada en aditivo, y en el que existe un segundo límite de resistencia interfacial distinto entre una capa de adhesivo/aglutinante basada en aditivo y una interfaz de capa de electrodo basada en aditivo.

Con referencia ahora a la figura 2g, y a las figuras anteriores, según sea necesario, se ven uno o más aparatos usados para la fabricación de una o más estructuras descritas en este documento. La figura 2g ilustra un aparato similar al de la figura 2a, excepto que el contenedor 19 se coloca aguas abajo del contenedor 20. En una realización, en una etapa 29, las partículas secas proporcionadas por el contenedor 19 se alimentan hacia un estrechamiento a alta presión 38. Al proporcionar partículas secas de las etapas 19 y 20 en dos puntos diferentes en un aparato de calandrado, se identifica que la temperatura en cada etapa del proceso puede controlarse para tener en cuenta diferentes puntos de reblandecimiento/fusión de partículas secas que pueden ser proporcionados por las etapas 19 y 20.

En la figura 2g, el contenedor 19 está dispuesto para proporcionar partículas secas 19 sobre una película seca 33. En la figura 2g, el contenedor 20 comprende partículas secas 12, 14 y 16, que son fibriladas en seco de acuerdo con los principios descritos anteriormente. En una realización, las partículas fibriladas secas 12, 14 y 16 comprenden una densidad de compresión que es mayor o igual a $0,45 \text{ gm/cm}^3$. La densidad de compresión se puede medir colocando un peso conocido con un área de superficie conocida sobre una muestra de polvo fibrilado seco y luego calculando la

densidad de compresión a partir de un cambio en el volumen abarcado por las partículas secas. Se ha identificado que con una densidad de compresión de aproximadamente $0,485 \text{ g/cm}^3$, se puede compactar una mezcla fluida y seca del contenedor 20 para proporcionar la película seca 33 para que sea autoportante después de una pasada a través de un aparato de compactación, por ejemplo, el molino de rodillos 32. La película seca continua autoportante 33 puede almacenarse y enrollarse para su uso posterior como una película de electrodo del dispositivo de energía, o puede usarse en combinación con partículas secas proporcionadas por el contenedor 19. Por ejemplo, como en la figura 2g, las partículas de adhesivo/aglutinante secas que comprenden una mezcla que fluye libremente de carbono conductor seco 21 y aglutinante seco 23 del contenedor 19 pueden alimentarse hacia la película seca 33. En una realización, se contempla un equipo de recubrimiento de dispersión similar al utilizado en las industrias textiles y de telas no tejidas para la dispersión de las partículas secas sobre la película seca 33. En una realización, la película seca 33 se forma a partir de partículas secas 12, 14, 16 como se proporciona por el contenedor 20. Las partículas secas del contenedor 19 se pueden compactar y/o calandrar contra y dentro de la película seca 33 para formar una película seca posterior 34, en la que las partículas secas están incrustadas y entremezcladas dentro de la película seca 34. Mediante la elección de la ubicación de los contenedores 19 y 20, la cuchilla de separación 35, la velocidad de alimentación del polvo, las relaciones de velocidad del rodillo y/o la superficie de los rodillos, se identifica que la interfaz entre las partículas secas proporcionada para formar una película de electrodo basada en partículas secas puede variarse adecuadamente. Una película seca incrustada/entremezclada 34 puede unirse posteriormente a un colector o enrollarse en un rodillo de almacenamiento 48 para su uso posterior.

Medios, métodos, etapas y configuraciones alternativas a las descritas en este documento están también dentro del alcance de la presente invención y deben limitarse solo por las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes. Por ejemplo, en una realización, en lugar de la película seca continua autoportante 33 descrita en el presente documento, se podría proporcionar una película de electrodos basada en aditivos de la técnica anterior disponible comercialmente para el calandrado posterior junto con las partículas secas proporcionadas por el contenedor 19 de la figura 2g. Aunque una película de dos capas resultante hecha de esta manera estaría al menos en parte basada en aditivos, y podría interactuar indeseablemente con el electrolito usado posteriormente, tal película de dos capas no tendría que utilizar, o estar sujeta a las limitaciones asociadas con, una capa adhesiva/aglutinante basada en suspensión de la técnica anterior. En una realización, en lugar de la película seca continua 33 de la figura 2g, se podría proporcionar un colector calentado (no mostrado), contra el cual podrían calandrarse las partículas secas del contenedor 19. Tal combinación de colector y partículas secas adheridas del contenedor 19 podría almacenarse y proporcionarse para su posterior fijación a una capa de electrodo proporcionada por separado, que con el aparato apropiado podría calandrarse térmicamente para unir el aglutinante seco 23 de la mezcla de partículas secas proporcionada por el contenedor 19.

Con referencia a la figura 3 y a las figuras anteriores, según sea necesario, se ve un aparato utilizado para unir una película basada en un proceso seco a un colector de corriente. En la etapa 28, una película seca 34 se une a un colector de corriente 50. En una realización, el colector de corriente comprende una lámina de aluminio grabada o rugosa, lámina, malla, tamiz, sustrato poroso o similares. En una realización, el colector de corriente comprende un metal, por ejemplo, cobre, aluminio, plata, oro y similares. En una realización, el colector de corriente comprende un espesor de aproximadamente 30 micrómetros. Los expertos en la materia reconocerán que, si el potencial electroquímico lo permite, también se podrían usar otros metales como colector 50.

En una realización, un colector de corriente 50 y dos películas secas 34 se alimentan desde los rodillos de almacenamiento 48 en un molino de rodillos calentado 52 de tal manera que el colector de corriente 50 se coloca entre dos películas secas autoportantes 34. En una realización, el colector de corriente 50 puede ser precalentado por un calentador 79. La temperatura del molino de rodillos calentado 52 se puede usar para calentar y ablandar el aglutinante seco 23 dentro de las dos películas secas 34 entremezcladas, de modo que se efectúe una buena adhesión de las películas secas al colector 50. En una realización, una temperatura del molino de rodillos 52 en el estrechamiento del rodillo está entre 100°C y 300°C . En una realización, la presión de compresión se selecciona entre 50 libras por pulgada lineal (PLI) ($5,64 \text{ N.m}$) y 1000 PLI ($112,98 \text{ N.m}$). Cada película seca entremezclada 34 se calandra y se adhiere a un lado del colector de corriente 50. Las dos películas secas entremezcladas 34 se introducen en el estrechamiento 52 del rodillo caliente desde el(los) rodillo(s) de almacenamiento 48 de manera que se coloca el pico de los gradientes formados por las partículas secas del recipiente 19 directamente contra el colector de corriente 50 (es decir, el lado derecho de una película seca 34 ilustrada en la figura 2b). Después de salir del estrechamiento 52 del rodillo caliente, se identifica que la película seca calandrada y el producto colector resultantes pueden proporcionarse como un electrodo seco 54 para su uso en un dispositivo electroquímico, por ejemplo, como un electrodo de condensador de doble capa. En una realización, el electrodo seco 54 puede envolverse en S sobre rodillos de enfriamiento 56 para colocar la película seca 34 en el colector 50. El electrodo seco 54 resultante se puede recoger sobre otro rodillo de almacenamiento 58. Sistemas de control de tensión 51 también pueden ser empleados por el sistema que se muestra en la figura 3.

Se pueden usar otros medios, métodos y configuraciones para unir las películas a un colector de corriente 50 para formar electrodos para dispositivos electroquímicos, que deberían estar limitados únicamente por las reivindicaciones. Por ejemplo, en una realización (no mostrada), una película que comprende una combinación de una capa de electrodo basada en aditivo de la técnica anterior y partículas secas incrustadas de un recipiente 19 podrían unirse a un colector de corriente 50.

Con referencia ahora a las figuras 4a y 4b, y a las figuras anteriores, según sea necesario, se ven estructuras de un dispositivo electroquímico. En la figura 4a, se muestran secciones transversales de cuatro películas secas combinadas 34, que están unidas a un respectivo colector de corriente 50 de acuerdo con una o más realizaciones descritas anteriormente en el presente documento. Las primeras superficies de cada una de las películas secas 34 se acoplan a un respectivo colector de corriente 50 en una configuración que se muestra como un electrodo seco superior 54 y un electrodo seco inferior 54. De acuerdo con una o más de las realizaciones discutidas anteriormente en este documento, los electrodos secos superior e inferior 54 se forman a partir de una mezcla de partículas secas sin el uso de ningún aditivo. En una realización, los electrodos secos superior e inferior 54 están separados por un separador 70. En una realización, el separador 70 comprende una hoja de papel poroso de aproximadamente 30 micrómetros de espesor. Los extremos extendidos de los respectivos colectores de corriente 50 se utilizan para proporcionar un punto en el que se puede efectuar el contacto eléctrico. En una realización, los dos electrodos secos 54 y los separadores 70 se enrollan posteriormente de manera compensada, que permite que un extremo expuesto de un colector 50 respectivo del electrodo superior 54 se extienda en una dirección y un extremo expuesto de un colector 50 del electrodo inferior 54 se extiende en una segunda dirección. La geometría resultante es conocida por los expertos en la técnica como un arrollado y se ilustra en una vista superior por la figura 4b.

Con referencia ahora a la figura 4b, y a las figuras anteriores, según sea necesario, el primer y segundo electrodos secos 54, y el separador 70, se enrollan alrededor de un eje central para formar un electrodo 200 de dispositivo electroquímico enrollado. En una realización, el electrodo 200 comprende dos películas secas 34, comprendiendo cada película seca una anchura y una longitud. En una realización, un metro cuadrado de una película seca de 150 micrómetros de espesor 34 pesa alrededor de 0,1 kilogramos. En una realización, las películas secas 34 comprenden un espesor de aproximadamente 80 a 260 micrómetros. En una realización, una anchura de las películas secas comprende entre aproximadamente 10 y 300 mm. En una realización, una longitud es de aproximadamente 0,1 a 5000 metros y la anchura está entre 30 y 150 mm. Se pueden determinar otras dimensiones particulares mediante un parámetro de almacenamiento del dispositivo electroquímico final requerido. En una realización, el parámetro de almacenamiento incluye valores entre 1 y 5000 faradios. Con los cambios y ajustes apropiados, otras dimensiones de la película seca 34 y otra capacitancia están dentro del alcance de la invención. Los expertos en la materia entenderán que los colectores de corriente expuestos compensados 50 (mostrados en la figura 4a) se extienden desde el rodillo, de manera que un colector se extiende desde un extremo del rodillo en una dirección y otro colector se extiende desde un extremo del rodillo en otra dirección. En una realización, los colectores 50 se pueden usar para hacer contacto eléctrico con extremos opuestos internos de una carcasa sellada, que puede incluir terminales externos correspondientes en cada extremo opuesto para completar un contacto eléctrico.

Con referencia ahora a la figura 5 y a las figuras anteriores según sea necesario, durante la fabricación, un electrodo enrollado 1200 fabricado de acuerdo con una o más de las realizaciones descritas en este documento se inserta en un extremo abierto de una carcasa 2000. Un aislante (no mostrado) se coloca a lo largo de una periferia superior de la carcasa 2000 en el extremo abierto, y una cubierta 2002 se coloca en el aislador. Durante la fabricación, la carcasa 2000, el aislador y la cubierta 2002 pueden enrollarse mecánicamente para formar un ajuste apretado alrededor de la periferia del extremo ahora sellado de la cubierta, que después del proceso de curvatura queda aislado eléctricamente de la cubierta por el aislador. Cuando se disponen en la carcasa 2000, las respectivas extensiones de colector expuestas 1202 del electrodo 1200 hacen contacto interno con el extremo inferior de la carcasa 2000 y la cubierta 2002. En una realización, las superficies externas de la carcasa 2000 o la cubierta 2002 pueden incluir o estar acopladas a conexiones/conectores/terminales estandarizados para facilitar la conexión eléctrica al electrodo enrollado 1200 dentro de la carcasa 2000. El contacto entre las respectivas extensiones de colector 1202 y las superficies internas de la carcasa 2000 y la cubierta 2002 puede mejorarse mediante soldadura, soldadura fuerte, adhesivo conductor o similares. En una realización, se puede aplicar un proceso de soldadura a la carcasa y a la cubierta mediante un proceso de soldadura por láser aplicado externamente. En una realización, la carcasa 2000, la cubierta 2002, y las extensiones de colector 1202 comprenden sustancialmente el mismo metal, por ejemplo, aluminio. Se puede agregar un electrolito a través de un puerto de llenado/sellado (no mostrado) a la carcasa sellada 1200. En una realización, el electrolito es tetrametilamonio 1,5 M o tetrafluoroborato en solvente de acetonitrilo. Después de la impregnación y del sellado, un producto terminado se prepara para la venta comercial y su posterior uso.

Con referencia a la figura 7 y a las figuras anteriores según sea necesario, se ve un diagrama de bloques que ilustra un método para reutilizar/reciclar partículas secas y estructuras hechas a partir de las mismas. Se ha identificado que pueden surgir problemas durante una o más de las etapas del proceso descritas en este documento, por ejemplo, si varios parámetros del proceso varían fuera de una especificación deseada durante una etapa del proceso. Se identifica, según las realizaciones descritas en el presente documento, que las partículas secas 12, 14, 16, 21, 23, las películas secas 33 y 34, y una o más estructuras formadas a partir de ellas pueden reutilizarse/reciclarse a pesar de que surjan tales problemas, si así se desea o sea necesario. Debido al uso de aditivos, el proceso de la técnica anterior no puede proporcionar tales etapas del proceso de reutilización/reciclaje. En general, debido a que una o más de las realizaciones descritas en este documento no utilizan aditivos de procesamiento, las propiedades de las partículas secas 12, 14, 16, 21 y/o 23 no se alteran de manera adversa como consecuencia de las etapas del proceso. Debido a que no se utilizan solventes, lubricantes u otros líquidos, las impurezas y los residuos asociados con ellos no degradan la calidad de las partículas secas 12, 14, 16, 21 y/o 23, lo que permite que las partículas se reutilicen una o más veces. Debido a que se necesitan tiempos de secado mínimos o ninguno, las partículas secas 12, 14, 16, 21 y/o 23 pueden reutilizarse rápidamente sin afectar negativamente al rendimiento del proceso en seco. Comparado con la

técnica anterior, se ha identificado que las partículas secas y/o las estructuras secas formadas a partir de las mismas pueden reutilizarse/reciclarse de tal manera que el rendimiento y el coste total del proceso pueden reducirse sin afectar la calidad general.

Se identifica que las partículas secas 12, 14, 16, 21, y/o 23 pueden ser reutilizadas/recicladas después de ser procesadas por una etapa particular de proceso en seco 19, 20, 22, 24, 26, 28, y/o 29. Por ejemplo, en una realización, después de la etapa de proceso en seco 18 o 20, si se determina que está presente un defecto en las partículas secas 12, 14, 16 y/o una estructura formada allí, el material resultante puede recogerse en una etapa de proceso en seco 25 para su reutilización o reciclaje. En una realización, las partículas secas 12, 14 y 16 pueden devolverse y reprocesarse sin la adición de ningunas otras partículas secas, o pueden devolverse y agregarse a nuevas partículas adicionales frescas 12, 14 y/o 16. Las partículas secas proporcionadas para el reciclaje por la etapa 25 pueden volver a mezclarse mediante la etapa de mezcla en seco 18, y procesarse adicionalmente de acuerdo con una o más realizaciones descritas en el presente documento. En una realización, una película seca 33 que comprende partículas secas 12, 14 y 16 como se describe anteriormente en la figura 2g, y proporcionada como una película autoportante 33 en la etapa 24, puede reciclarse en la etapa 25. En una realización, después de la etapa de proceso en seco 19, 26 o 29, si se determina que está presente un defecto en las partículas secas 21, 23, o una estructura formada a partir de las mismas, el material resultante puede recogerse en una etapa de proceso en seco 25 y devuelto para su reciclaje. En una realización, las partículas secas 21 y 23 pueden devolverse y reprocesarse sin la adición de ningunas otras partículas secas, o pueden devolverse y agregarse a partículas adicionales frescas 21 y/o 23. Las partículas secas proporcionadas para el reciclaje por la etapa 25 pueden volver a mezclarse mediante la etapa de mezcla en seco 19, y procesarse adicionalmente de acuerdo con una o más realizaciones descritas en el presente documento. En una realización, las partículas secas 12, 14, 16, 21 y 23 proporcionadas como una película autoportante 34 en la etapa 24 se pueden reciclar en la etapa 25. Antes de reutilizarse, la película seca 33 o 34 puede cortarse, trocearse o reducirse de tamaño para que sea más fácil de mezclar, por sí misma o en combinación con nuevas partículas secas adicionales 12, 14, 16, 21, y/o 23.

Si después de unir la película seca 34 a un colector, se encuentra un defecto en el electrodo resultante, se prevé que la combinación de película seca y el colector unido también se pueda cortar en trozos, o reducir su tamaño para que sea más fácil su mezcla. Debido a que el colector puede comprender un conductor, se prevé que la porción de colector del electrodo reciclado podría proporcionar una funcionalidad similar a la proporcionada por las partículas conductoras secas. Se prevé que la película seca reciclada/reutilizada 34 y la mezcla del colector podrían usarse en combinación con nuevas partículas secas adicionales 12, 14, 16, 21 y/o 23.

En una realización, se contempla que un cierto porcentaje de material seco reutilizado/reciclado seco proporcionado por la etapa 25 podría mezclarse con un cierto porcentaje de partículas secas frescas 12, 14, 16, 21, y/o 23. En una realización, una mezcla de partículas frescas 12, 14, 16, 21 y/o 23; y el material reutilizado/reciclado seco resultante de la etapa 25 comprenden una mezcla 50/50. Otras mezclas de estructuras secas nuevas y viejas también están dentro del alcance de la invención. En una realización, sobre todos los porcentajes en peso de partículas, después de las etapas de reciclado/reutilización descritas en este documento, pueden comprender porcentajes descritos anteriormente en este documento, u otros porcentajes según sea necesario. En contraste con las realizaciones de la película entremezclada 34 descritas anteriormente, los expertos en la técnica identificarán que una película seca 34 que comprende una o más estructuras recicladas que pueden (dependiendo de en qué punto particular se realizó una etapa de reciclaje/uso) comprender una película seca con menos, o incluso ninguno, gradientes de distribución de partículas (es decir, una película seca uniformemente entremezclada).

Aunque los sistemas y métodos particulares que se muestran y describen en el presente documento en detalle son capaces de alcanzar los objetivos anteriormente descritos de la invención, se entiende que la descripción y los dibujos presentados en el presente documento representan algunas, pero no todas, las realizaciones que se contemplan ampliamente. Las estructuras y los métodos que se divulgan pueden comprender así configuraciones, variaciones y dimensiones distintas a las descritas. Por ejemplo, el condensador, las baterías y las células de combustible están dentro de una amplia clase de dispositivos electroquímicos que usan electrodos y se consideran dentro del alcance de la presente invención. En las realizaciones de la batería y de la célula de combustible, se entiende que se necesitarán cambios en la configuración y en las composiciones distintas de las descritas, pero que estarían dentro de los conocimientos de los expertos en la materia. Por ejemplo, uno o ambos de los electrodos de ánodo y de cátodo de una batería o célula de combustible pueden utilizar una o más de las etapas del proceso en seco aquí descritas. También se contempla que un dispositivo electroquímico fabricado de acuerdo con los principios en seco descritos en el presente documento puede comprender dos películas de electrodos diferentes que difieren en composiciones y/o dimensiones (es decir, electrodos asimétricos). Además, las diferentes carcasas pueden comprender geometrías de tipo cilíndrico, de tipo de celda de moneda, de tipo concha, prismática, así como otras que conocen los expertos en la materia. Para un tipo particular de carcasa, se entiende que pueden requerirse cambios apropiados en la geometría del electrodo, pero que tales cambios estarían dentro del alcance de los expertos en la técnica. Adicionalmente, se contempla que los principios divulgados en el presente documento podrían utilizarse en combinación con un electrodo del tipo de tela de carbono. Por lo tanto, el alcance de la presente invención abarca completamente otras realizaciones que pueden resultar obvias para los expertos en la técnica y que, por lo tanto, el alcance de la presente invención está limitado por nada más que las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo para un dispositivo de almacenamiento de energía, **caracterizado por que** comprende una película de electrodo seco, comprendiendo la película de electrodo seco una mezcla seca molida de carbono seco y aglutinante seco, en donde el aglutinante seco consiste en un compuesto aglutinante, y en donde la película de electrodo seco está libre de residuos de solventes de procesamiento y libre de aglutinantes adicionales que no sean el aglutinante seco; y un sustrato unido a la película de electrodo seco.
2. El electrodo de la reivindicación 1, en donde el electrodo es un electrodo de condensador o un electrodo de batería.
3. El electrodo de la reivindicación 2, en donde el electrodo es un electrodo de condensador en combinación con un condensador, y en donde el condensador comprende una carcasa sellada y un electrolito, estando el electrolito y el electrodo dentro de la carcasa.
4. El electrodo de la reivindicación 3, en donde el electrolito comprende al menos uno de entre un electrolito a base de acetonitrilo, un electrolito a base de carbonato, un electrolito alcalino o un electrolito ácido.
5. El electrodo de una de las reivindicaciones 1-4, en el que la película de electrodo seco comprende entre un 50 % y un 99 % de carbono activado y/o entre un 0 % y un 25 % de carbono conductor y/o entre un 0,5 % y un 20 % de partículas aglutinantes.
6. El electrodo de una de las reivindicaciones 1-5, en el que el aglutinante seco consiste en politetrafluoroetileno (PTFE).
7. El electrodo de una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la película de electrodo seco comprende una densidad que es mayor de $0,5 \text{ g/cm}^3$.
8. El electrodo de una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la película de electrodo seco comprende una mezcla seca de carbono molido y un aglutinante seco.
9. El electrodo de la reivindicación 8, en el que el sustrato comprende una superficie grabada o rugosa.
10. El electrodo de una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el sustrato comprende una hoja, una lámina, una malla, un tamiz o un sustrato poroso de aluminio.
11. El electrodo de una de las reivindicaciones 1-10, en el que el aglutinante seco consiste en un aglutinante fibrilable.
12. Un método sin solventes para la fabricación de un electrodo de dispositivo electroquímico, que comprende las etapas de:
moler partículas secas de carbono y partículas secas de aglutinante, en ausencia de solventes y otros aglutinantes, para crear una mezcla seca molida, en donde las partículas de aglutinante secas consisten en un compuesto aglutinante; comprimir la mezcla seca molida en una película seca autoportante; y formar un electrodo de dispositivo electroquímico aplicando la película seca a un sustrato.
13. El método de la reivindicación 12, en el que formar un electrodo de dispositivo electroquímico comprende formar un electrodo de condensador, que comprende además insertar el electrodo en una carcasa, añadir electrolito a la carcasa y sellar la carcasa para formar un condensador sellado.
14. El método de la reivindicación 13, en el que el electrolito comprende al menos uno de entre un electrolito a base de acetonitrilo, un electrolito a base de carbonato, un electrolito alcalino o un electrolito ácido.
15. El método de una de las reivindicaciones 12-14, en el que comprimir la mezcla seca molida comprende formar una primera película seca, en donde el método comprende además reciclar una porción de la mezcla seca molida para formar una segunda película seca.

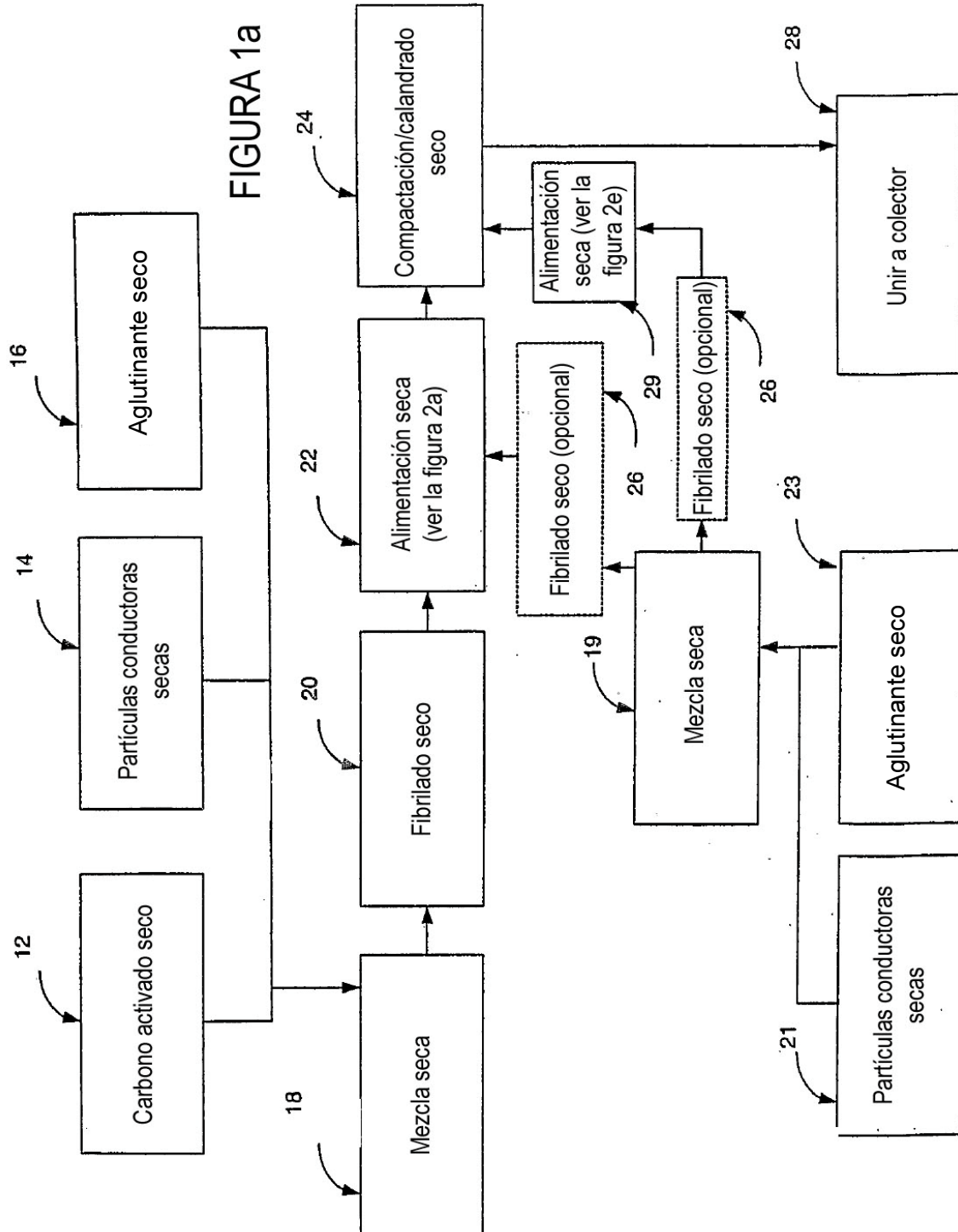
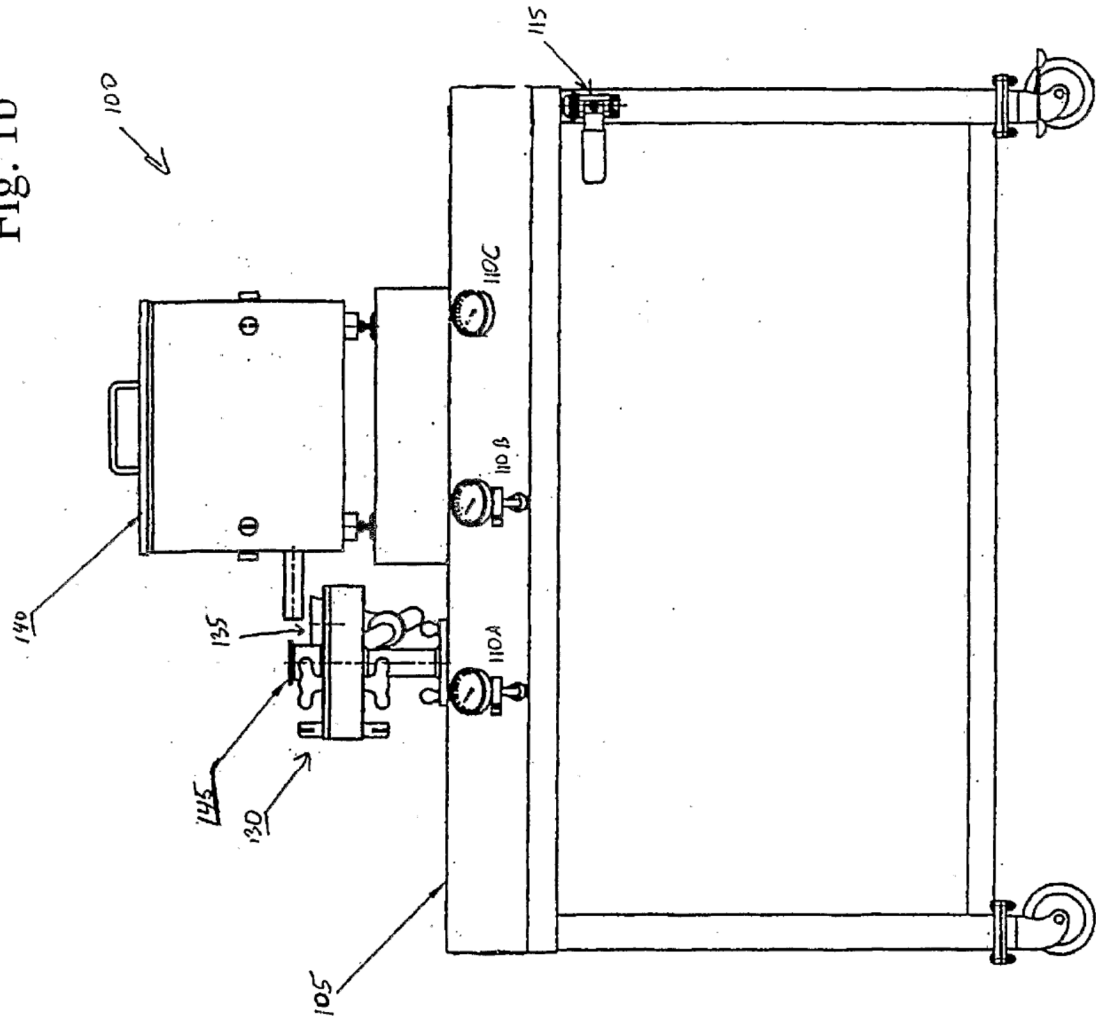


Fig. 1b



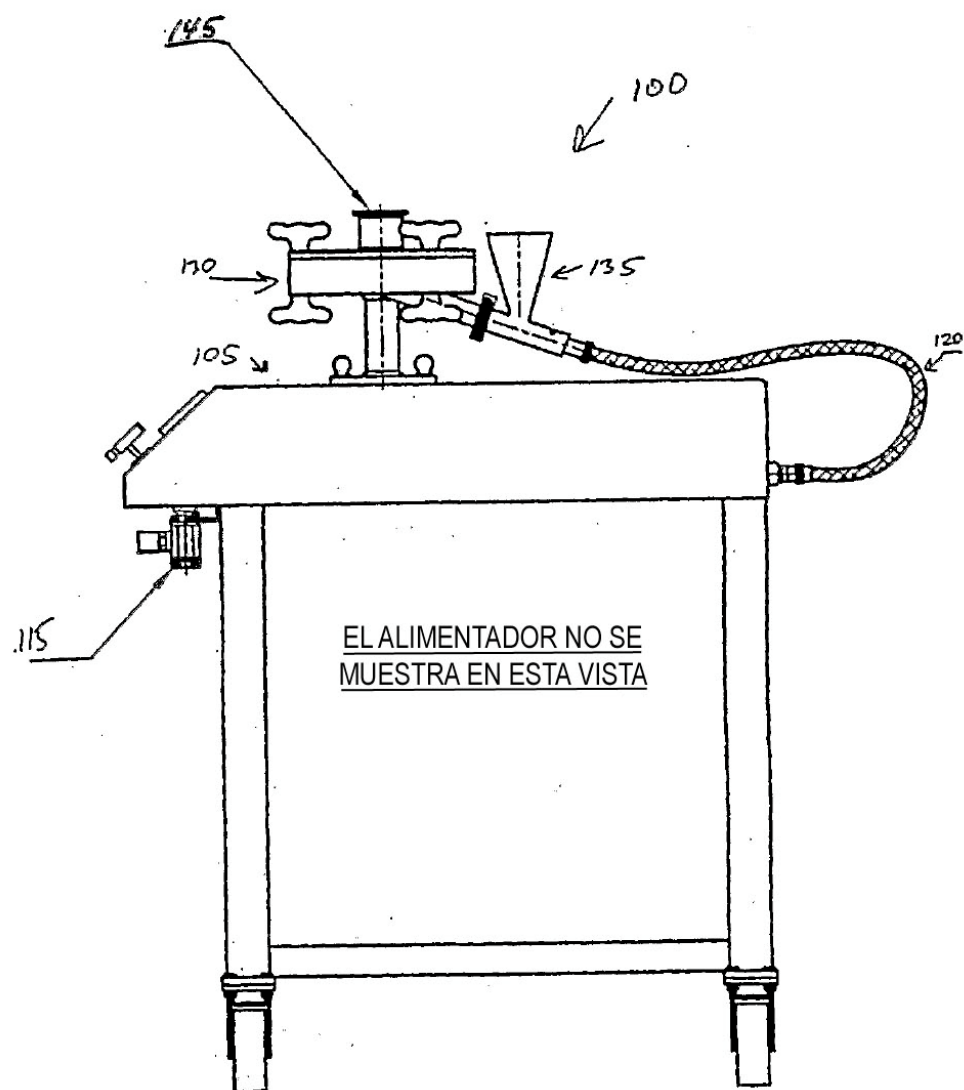


Fig. 1c

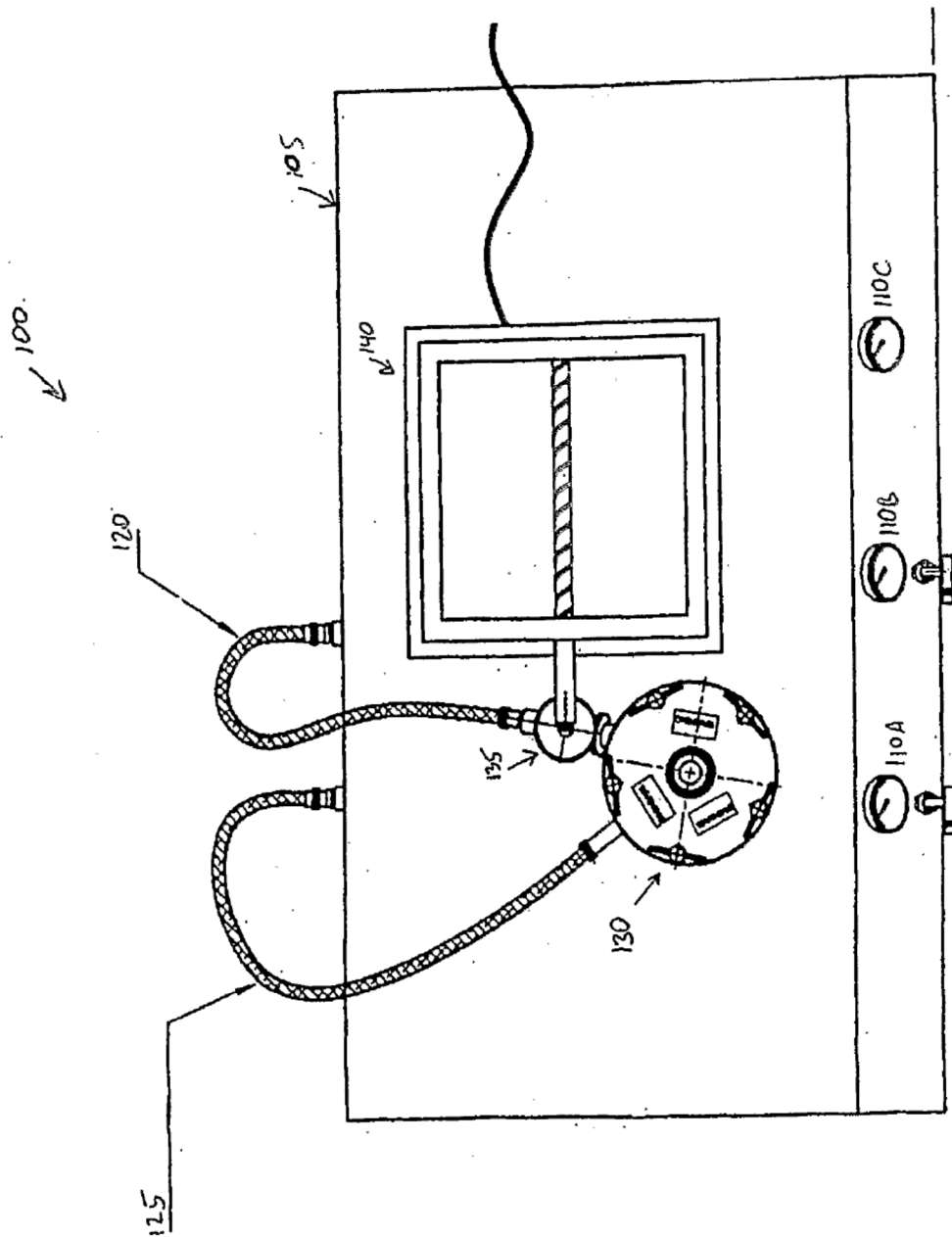


Fig. 1d

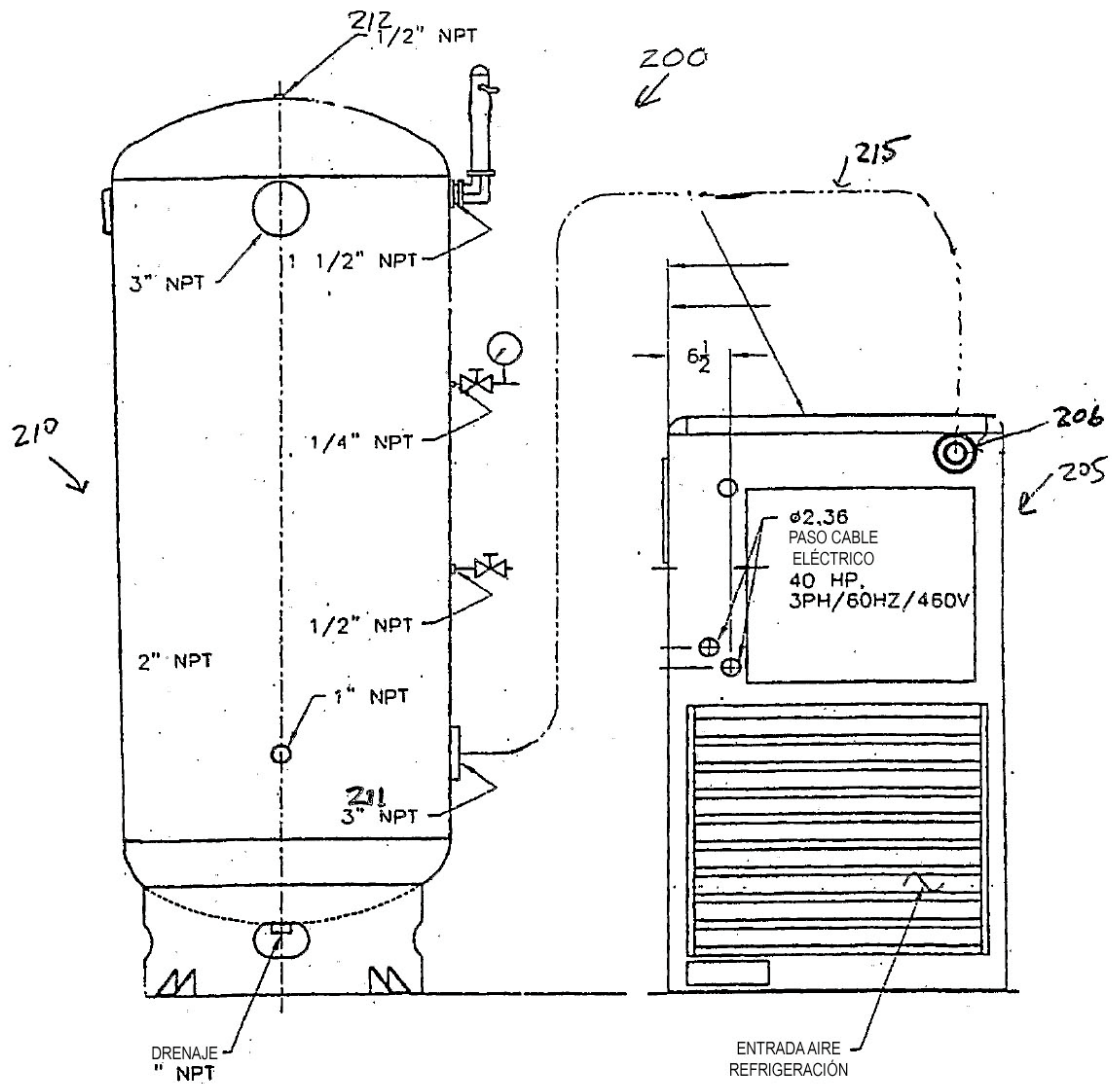
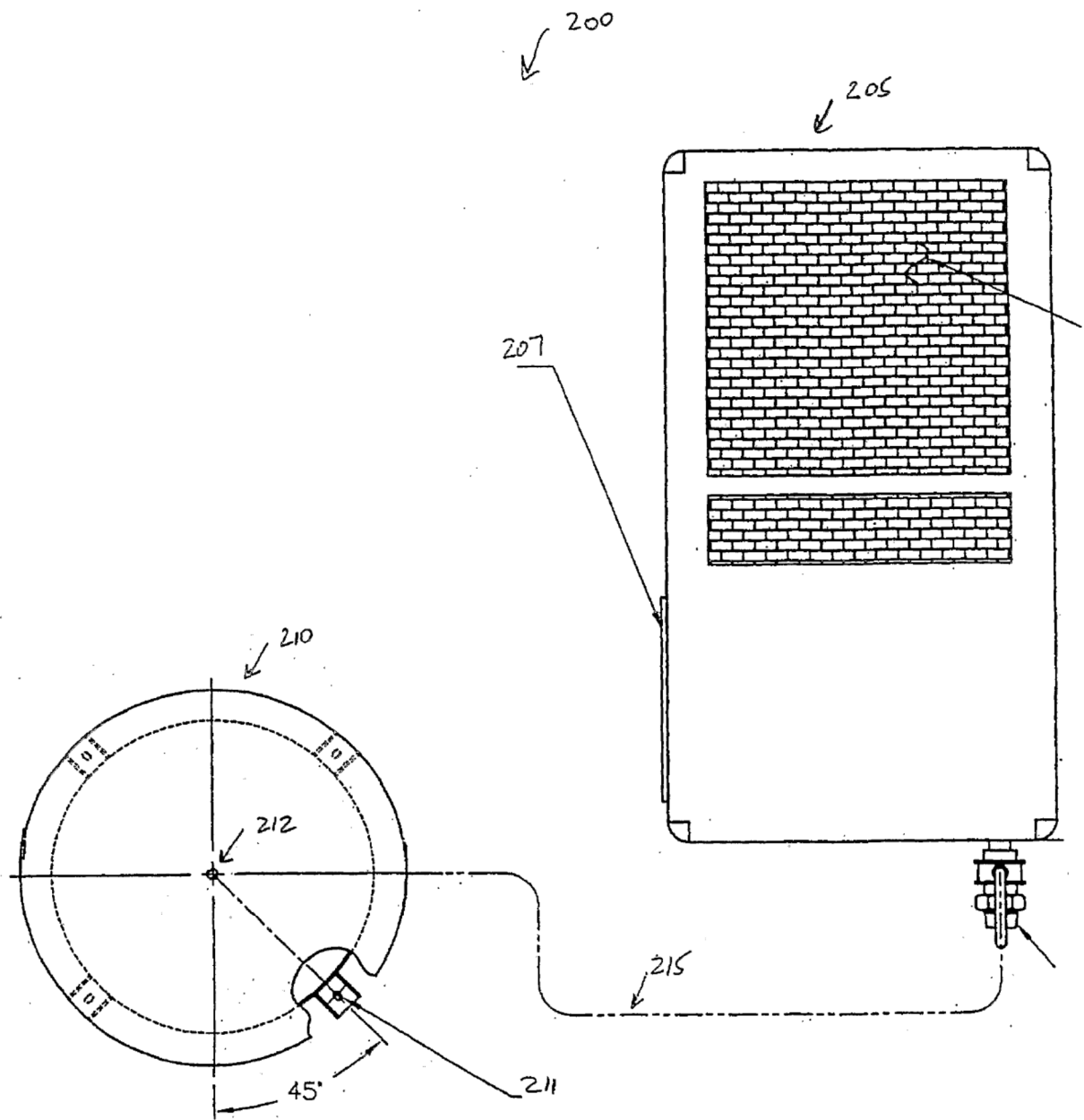


Fig. 1e

Fig. 1f



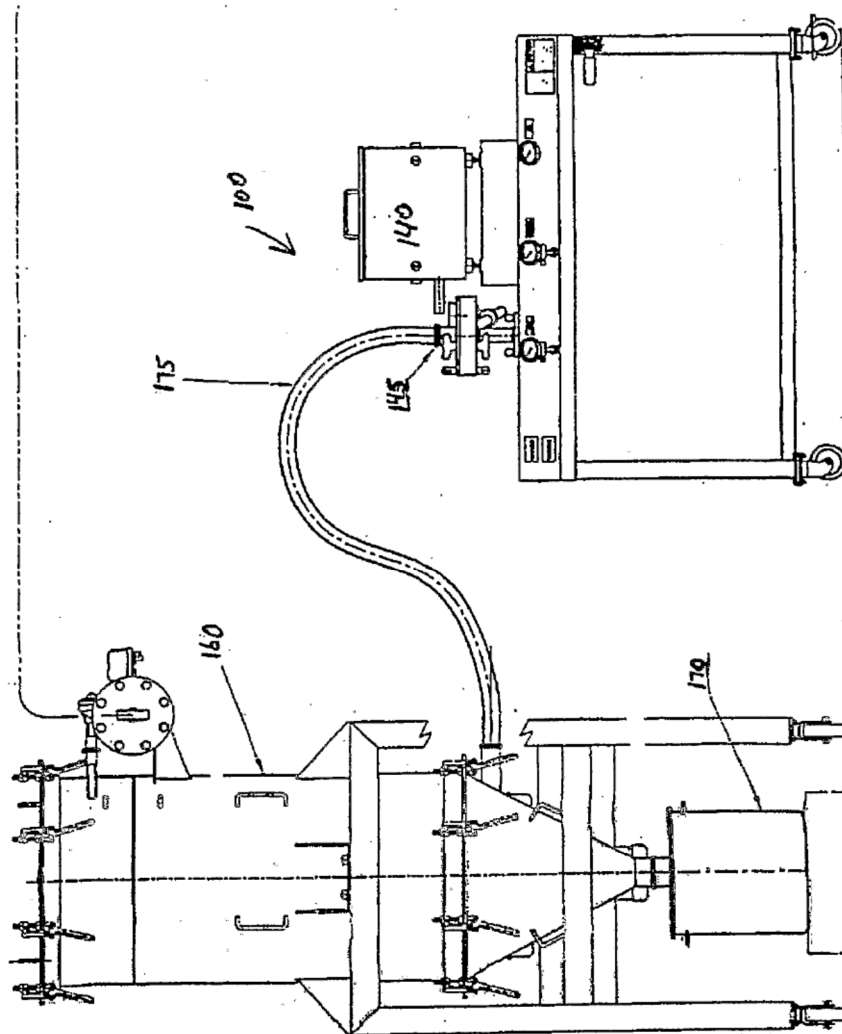


Fig. 1g

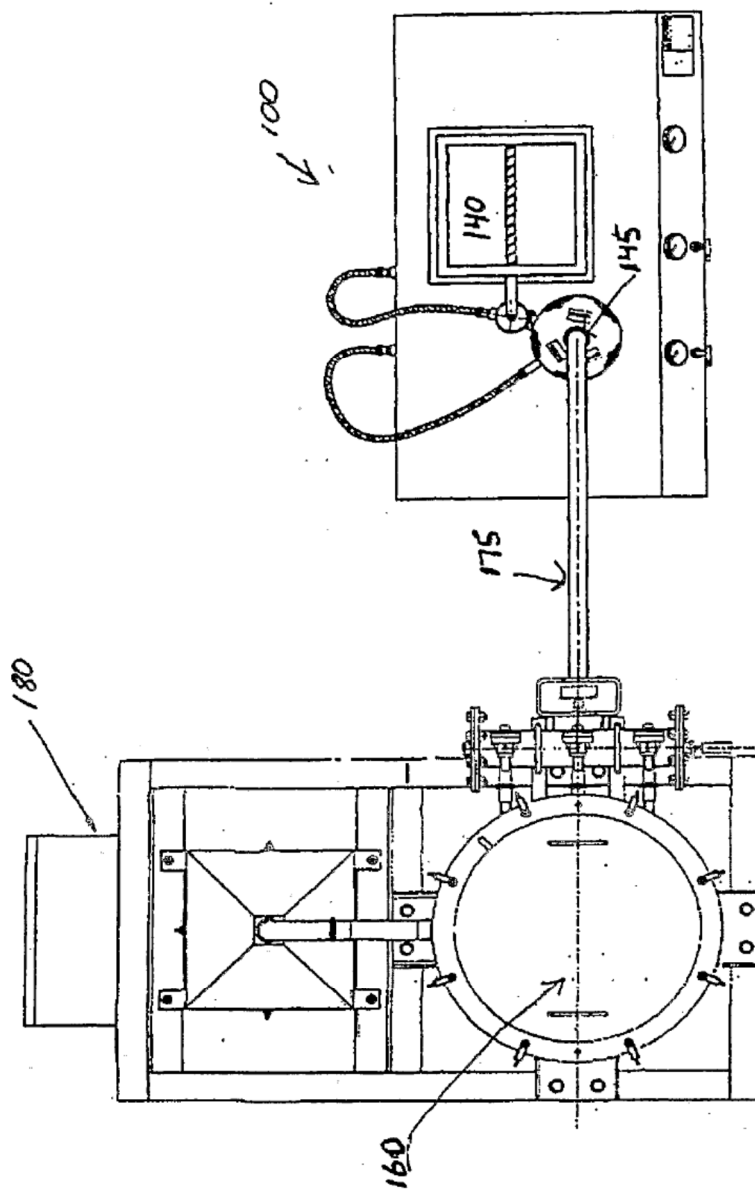


Fig. 1h

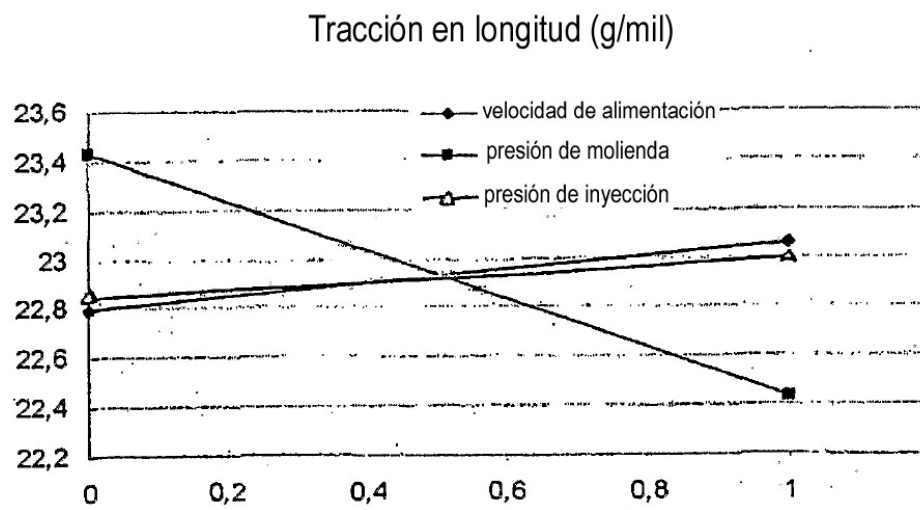


Fig. 1i

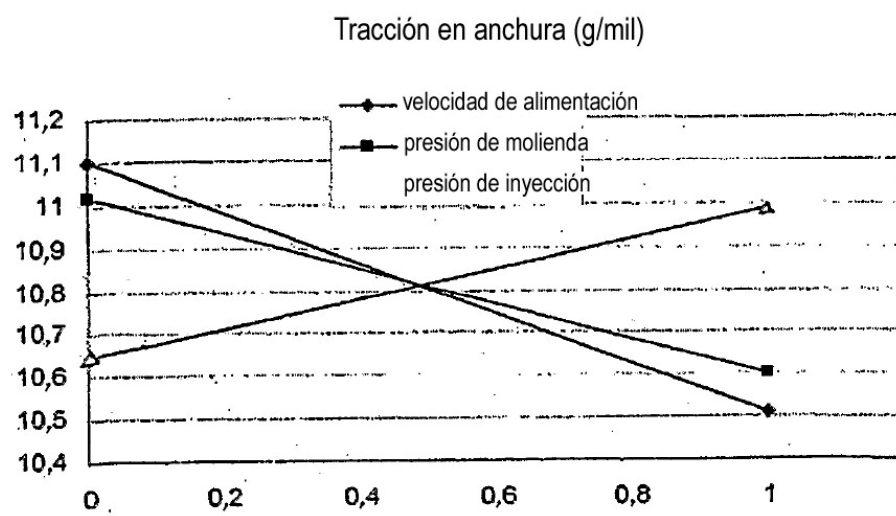


Fig. 1j

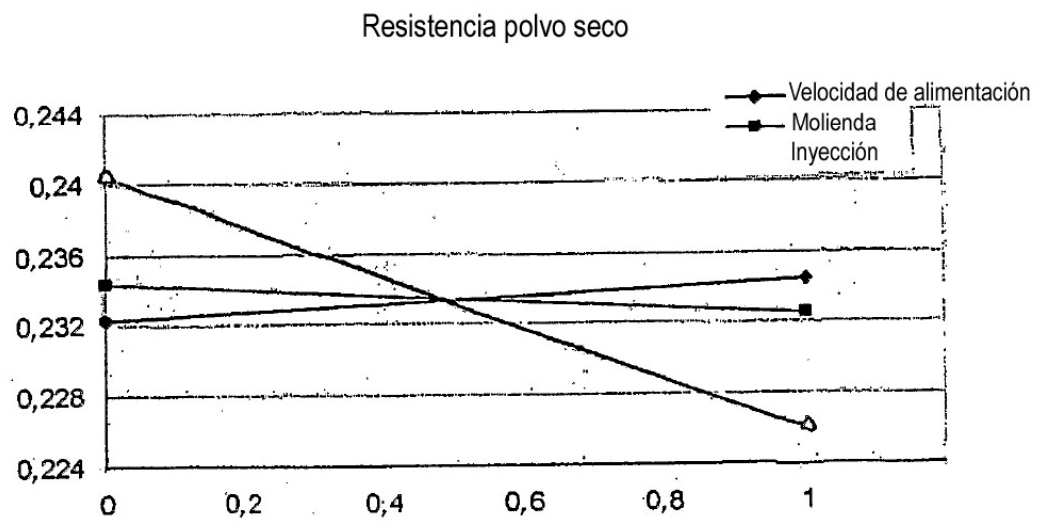


Fig. 1k

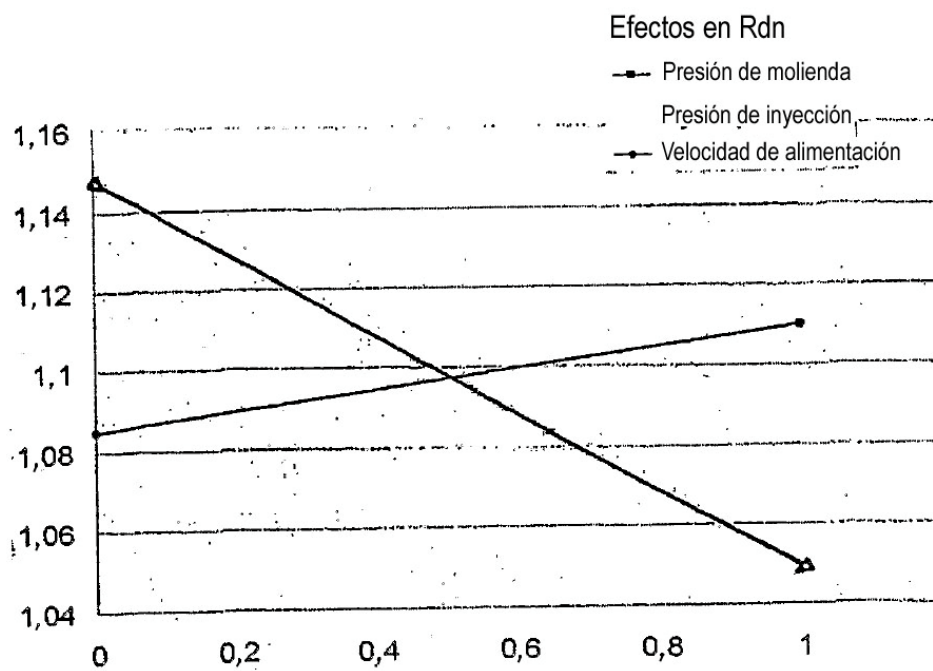


Fig. 1m

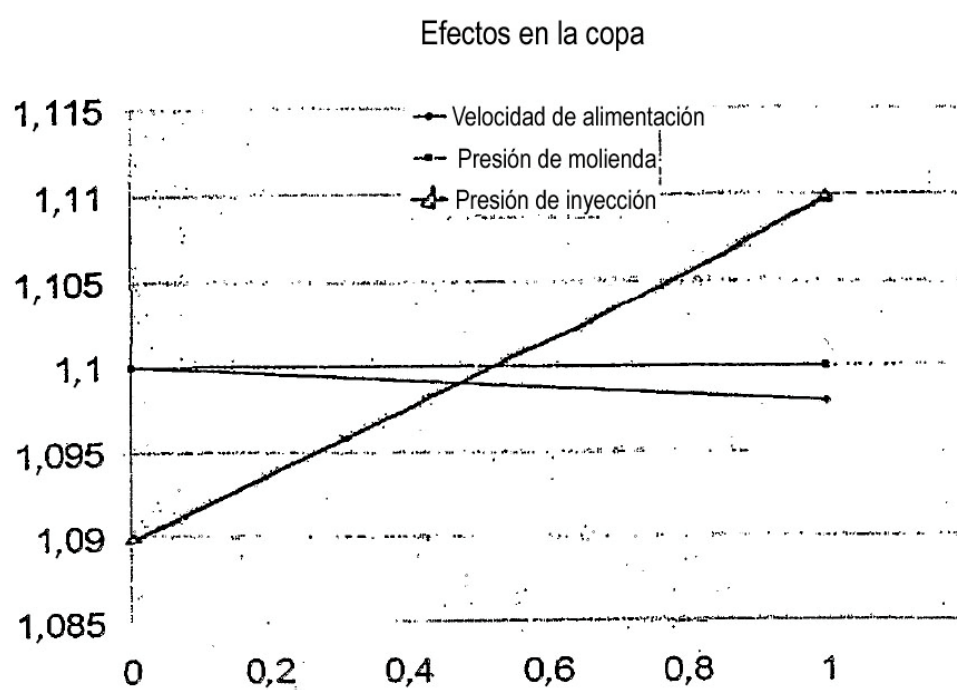


Fig. 1n

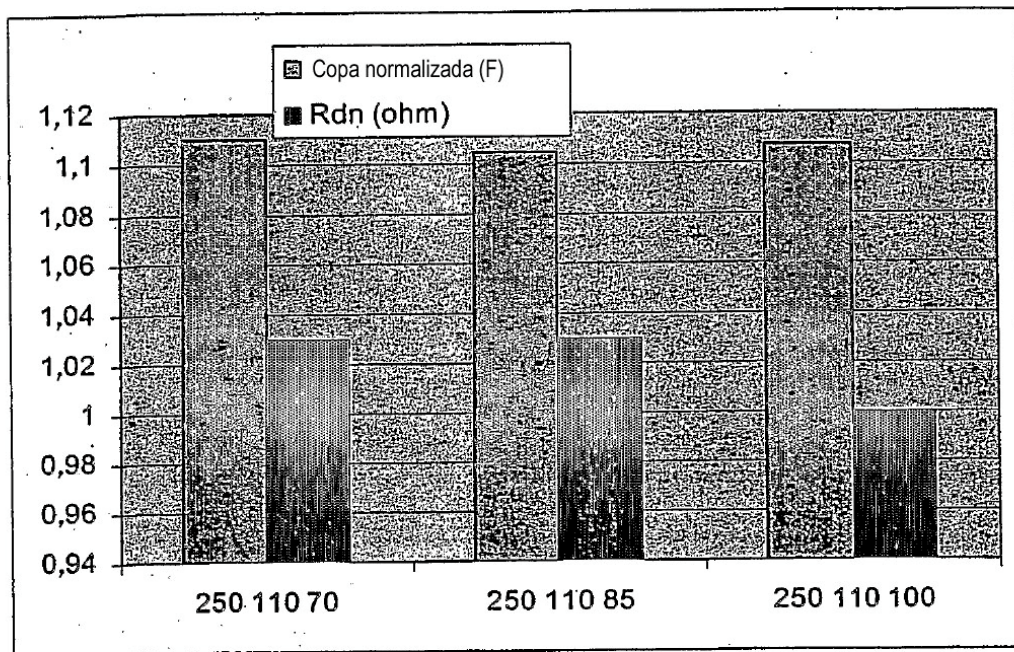


Fig. 1p

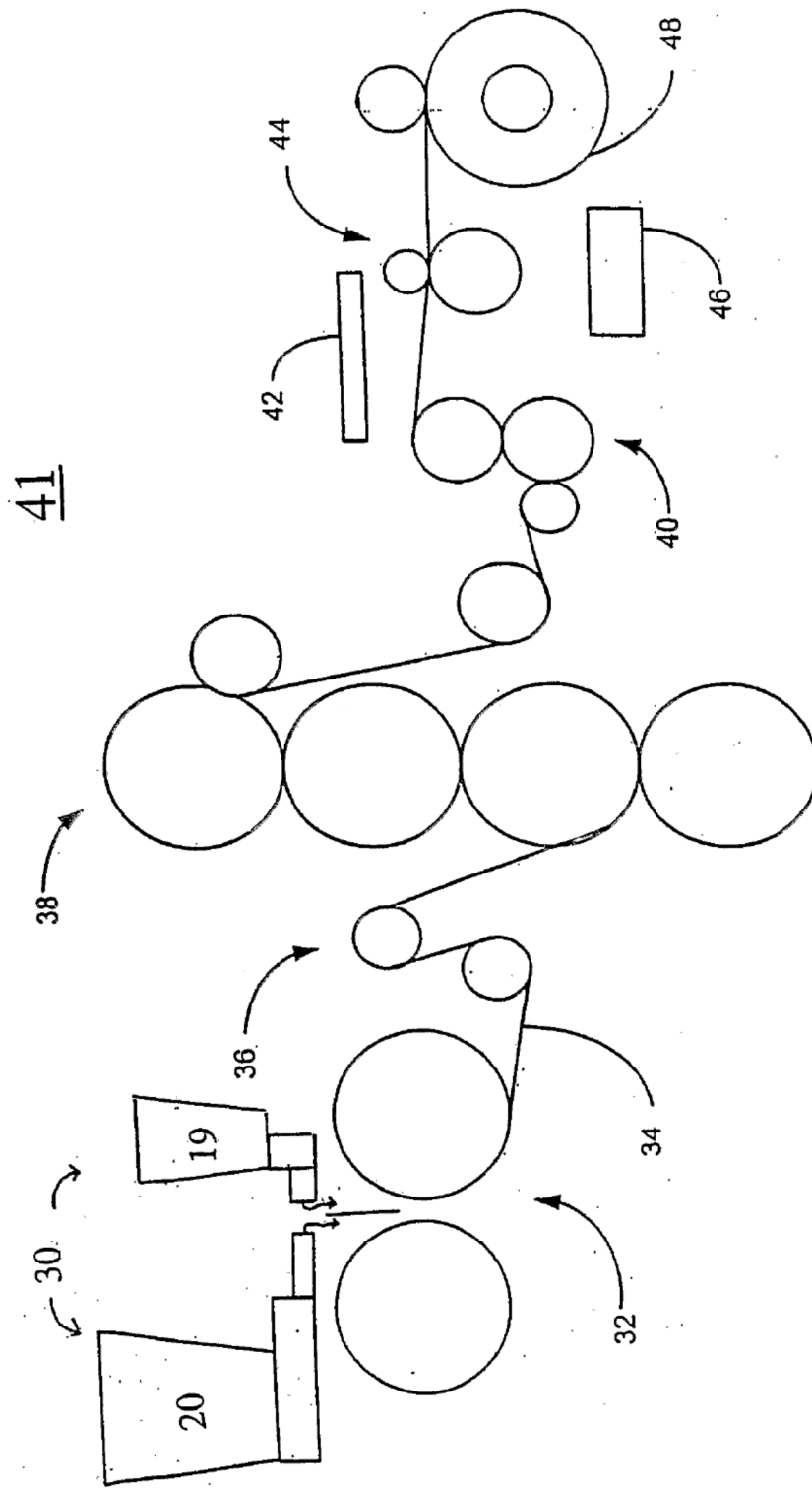
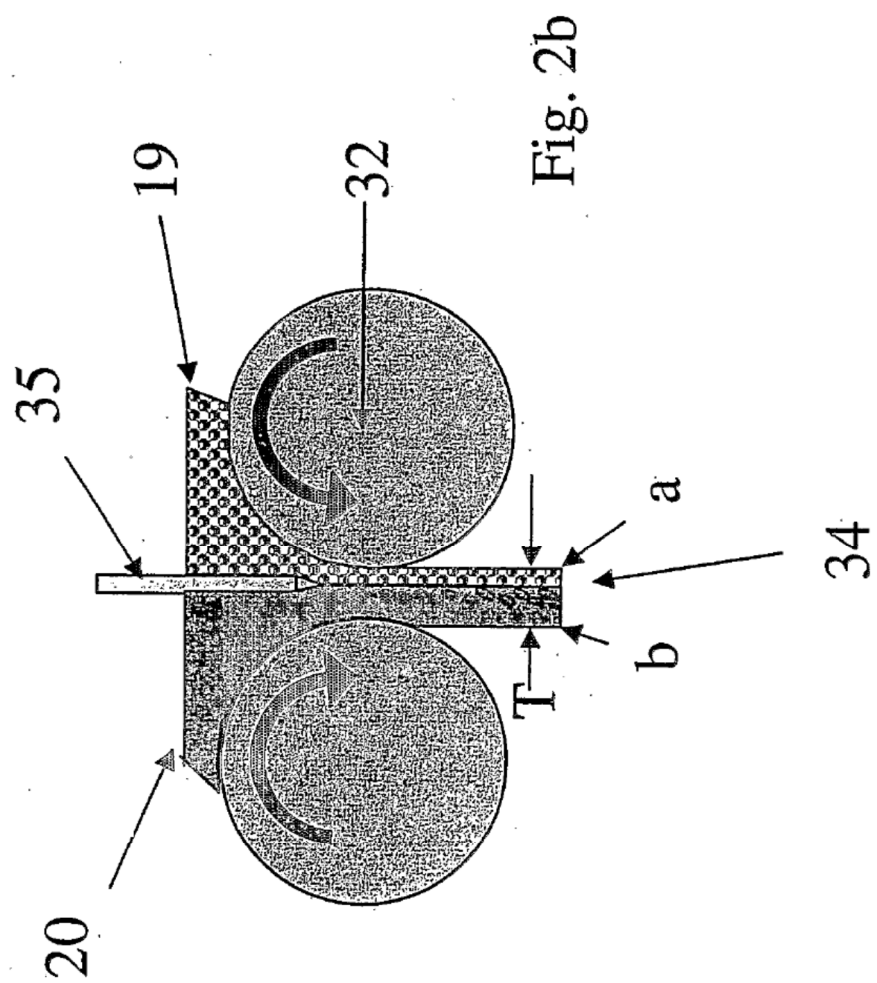


Fig. 2a



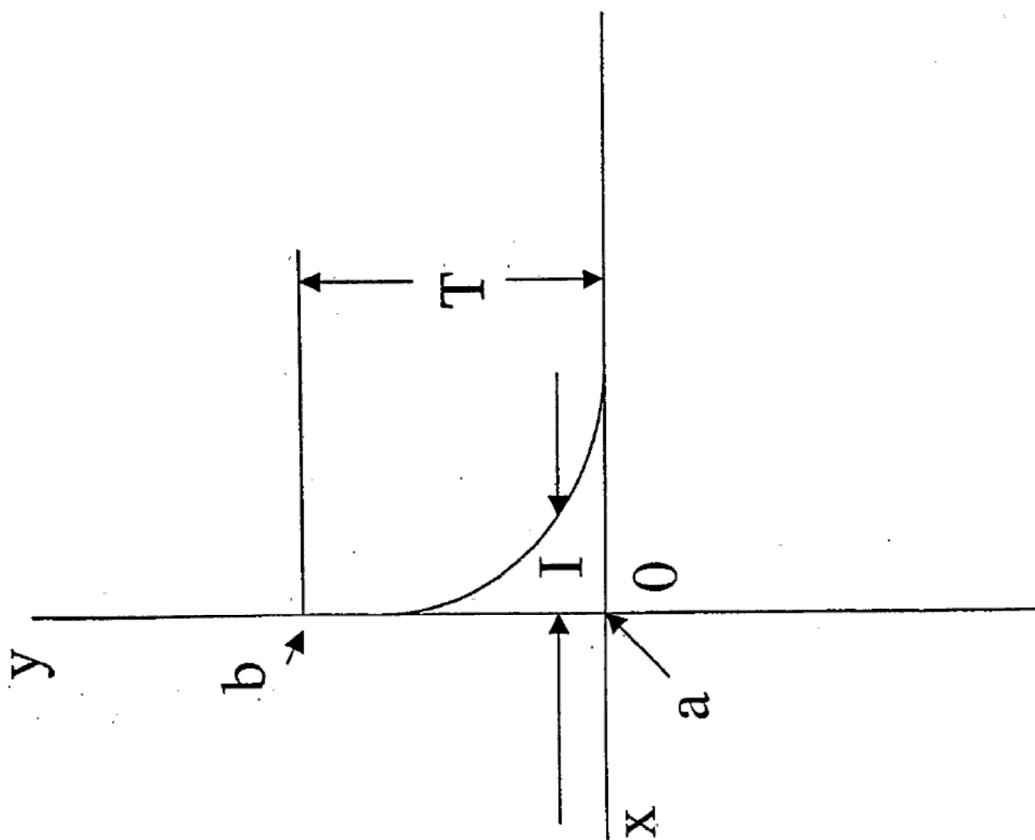
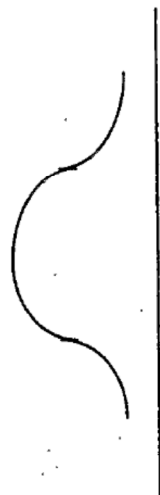


Fig. 2d



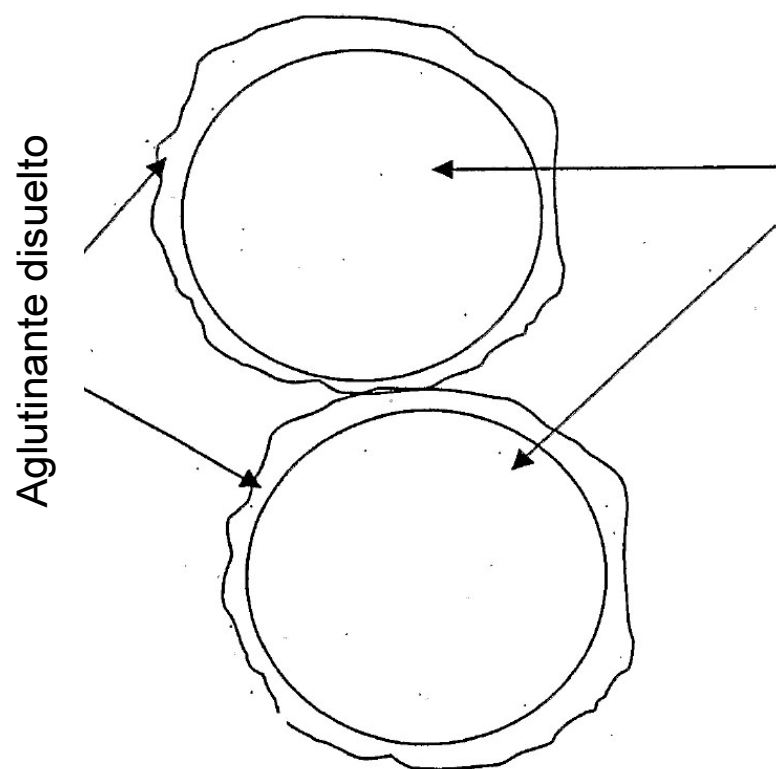
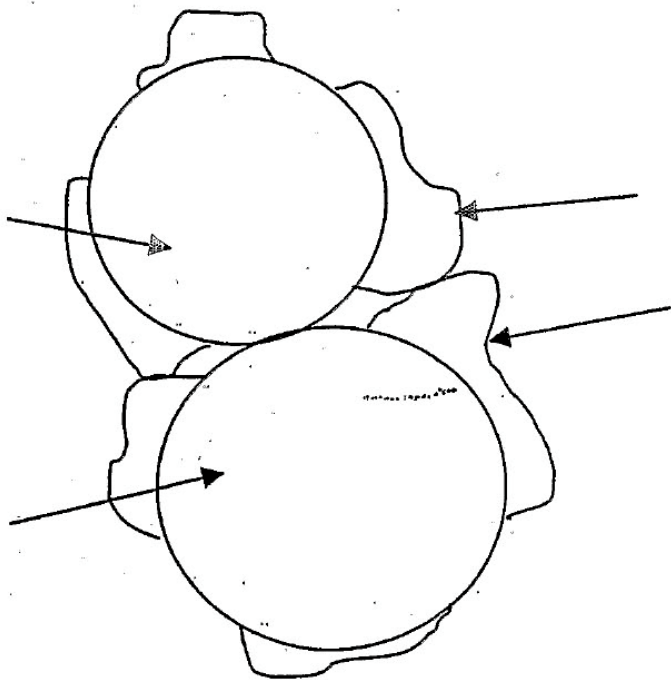


Fig. 2e

Partículas de carbono a base de aditivo

partículas de carbono seco 12, 14, 21



Partículas de aglutinante secas ablandadas 23

Fig. 2f

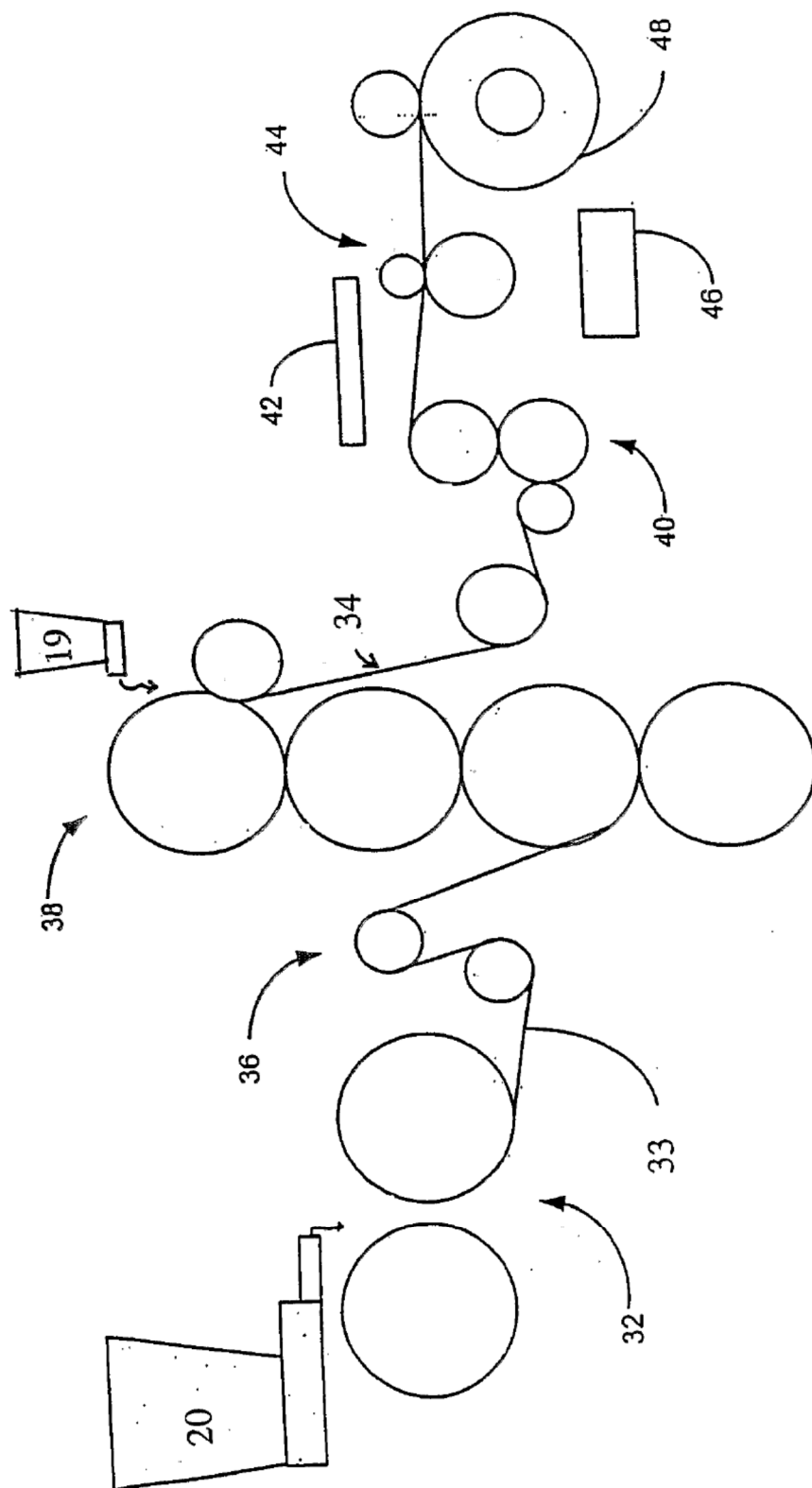


Fig. 2g

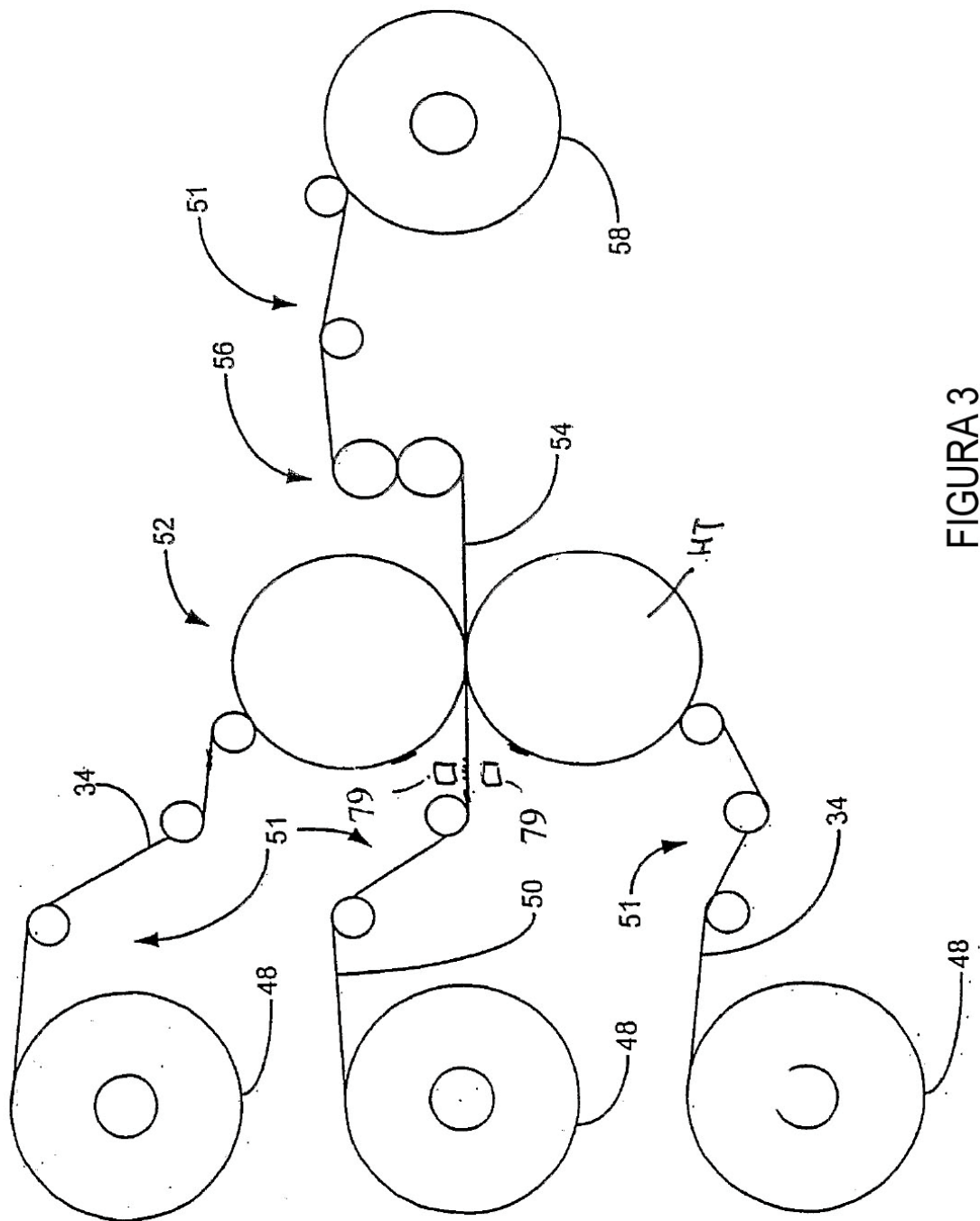


FIGURA 3

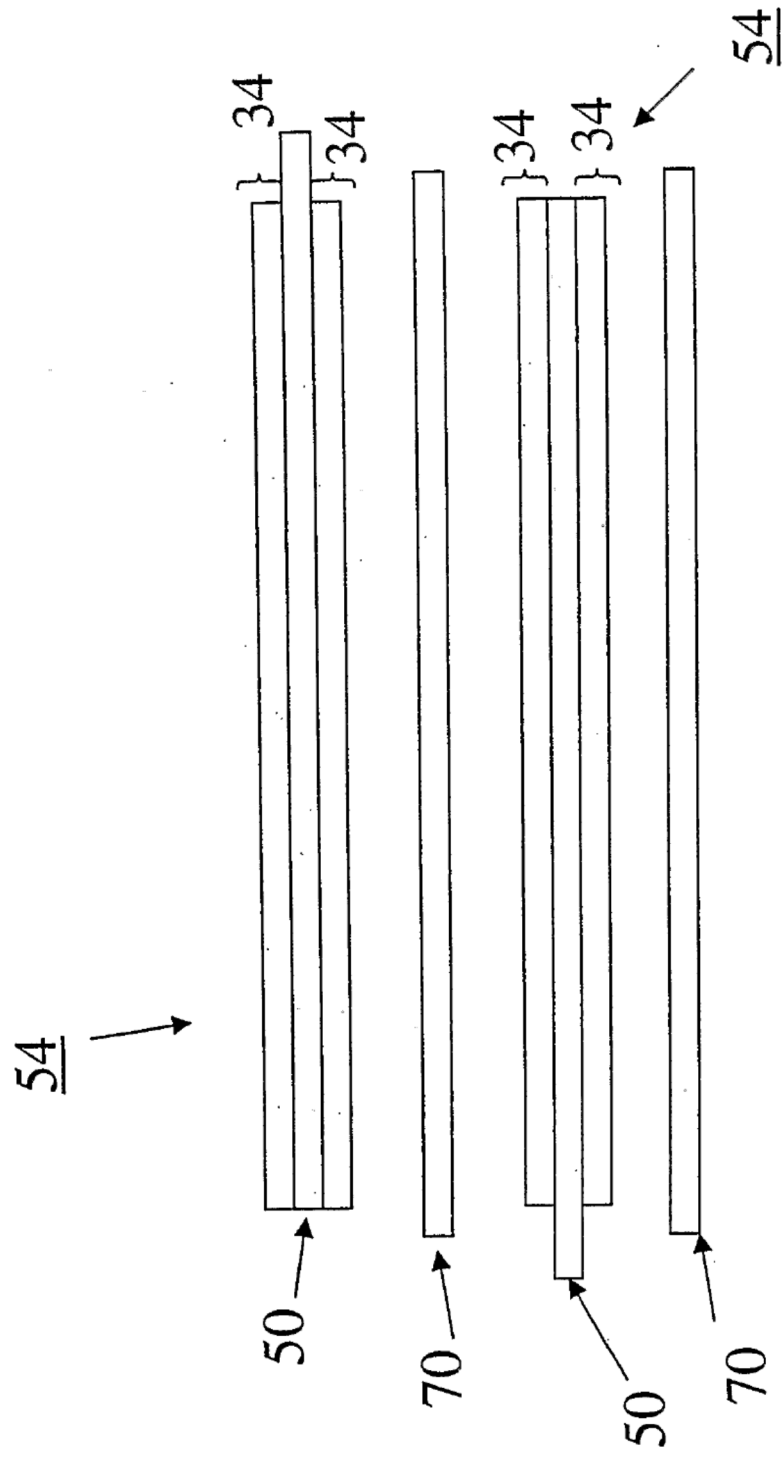


Fig. 4a

200

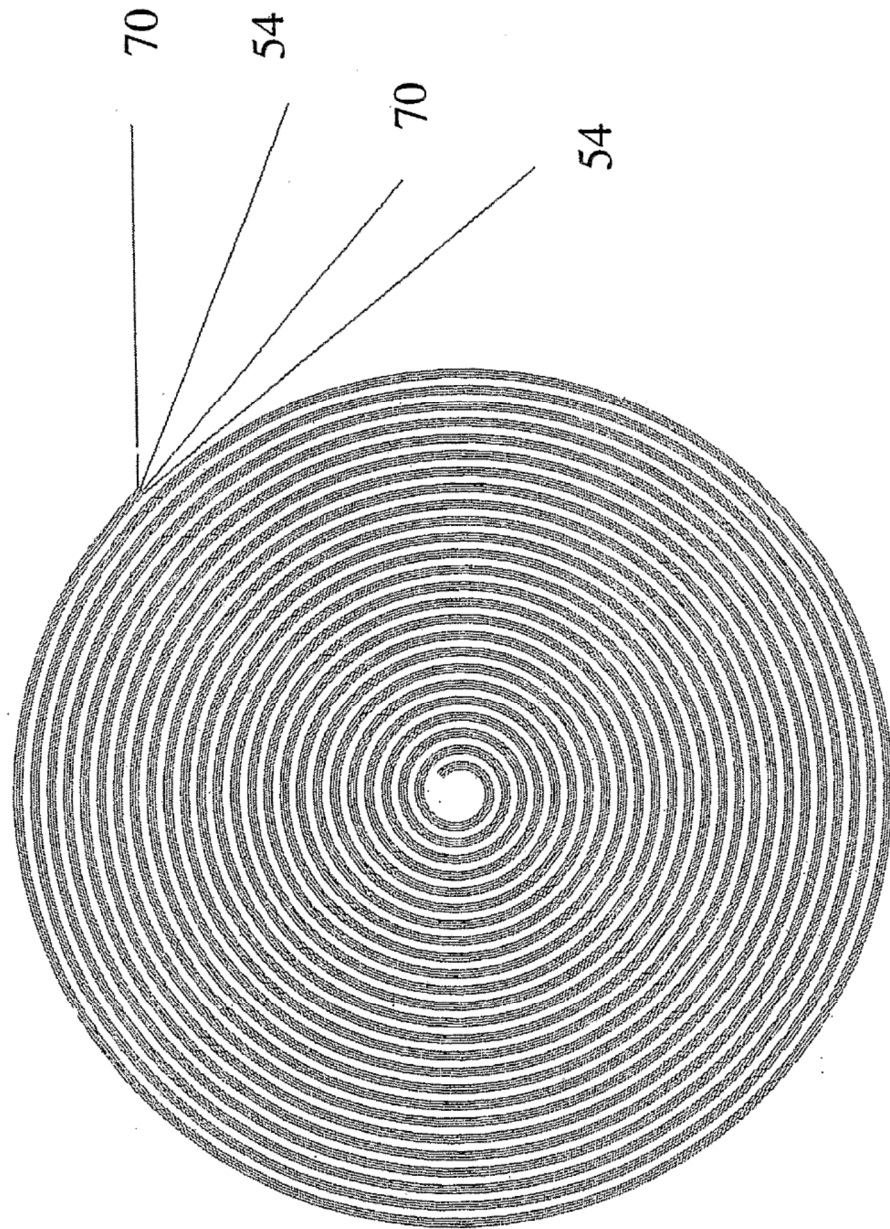
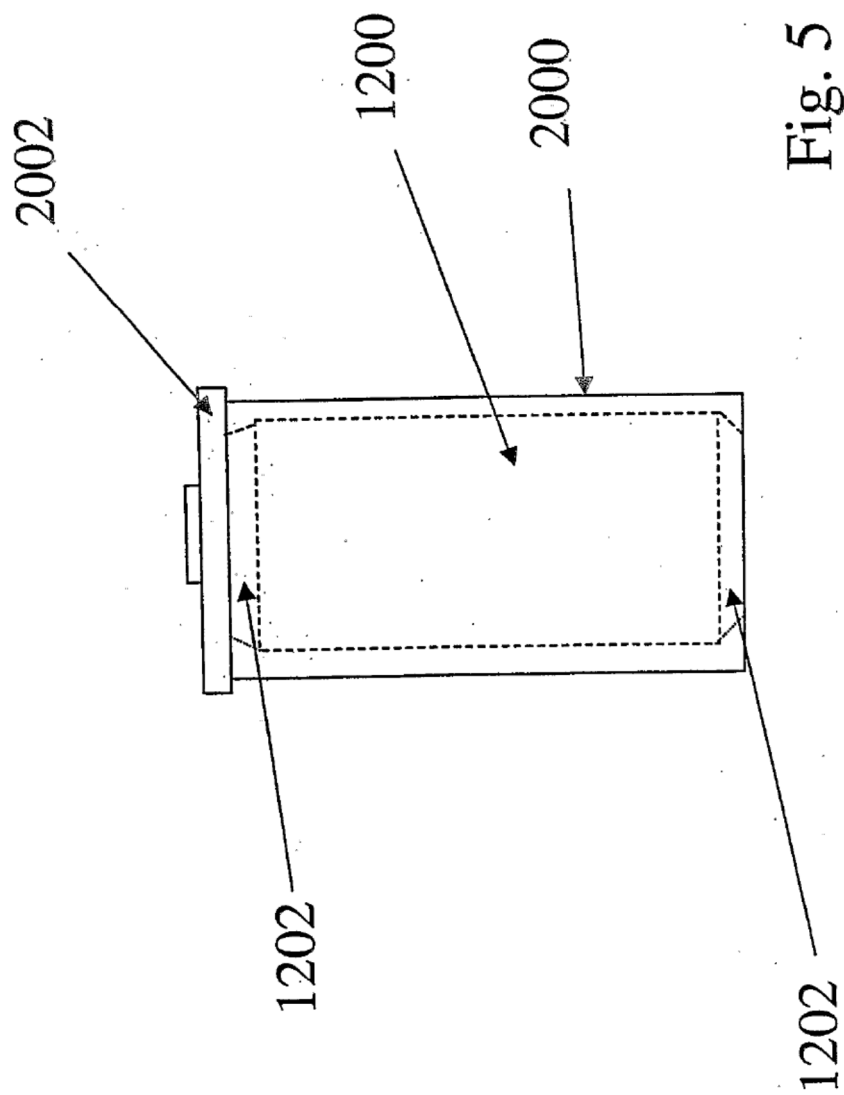
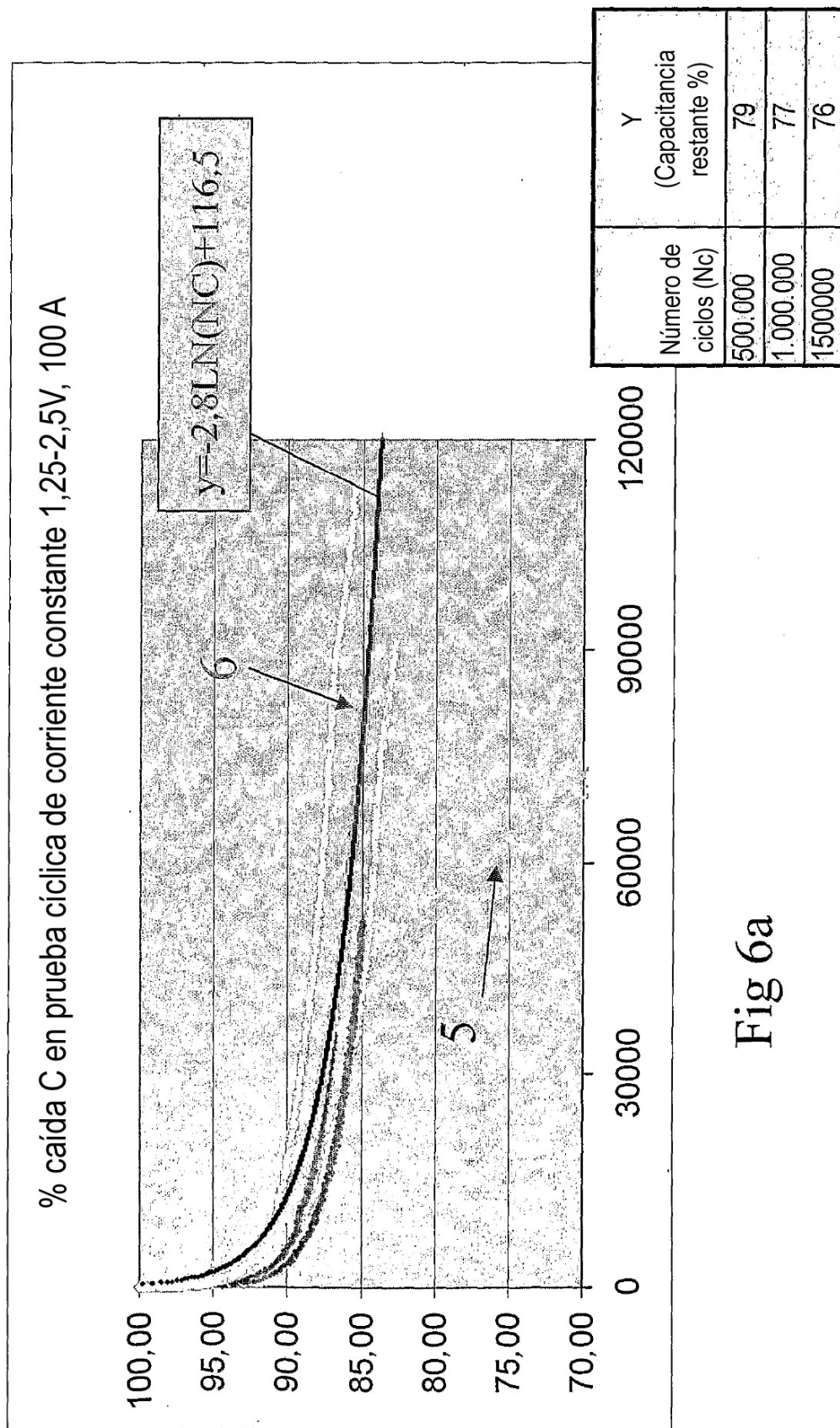


Fig. 4b





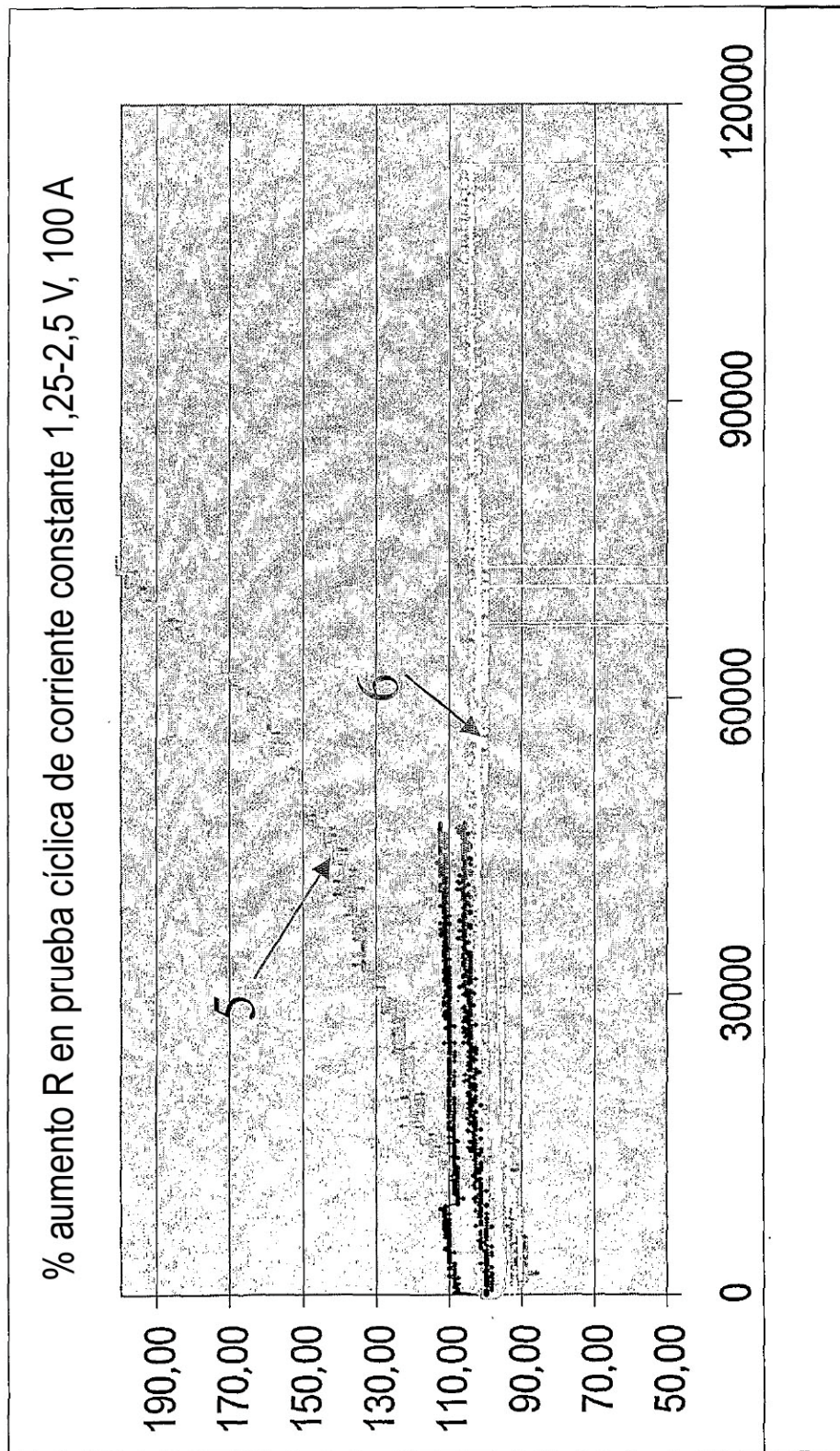


Fig. 6b

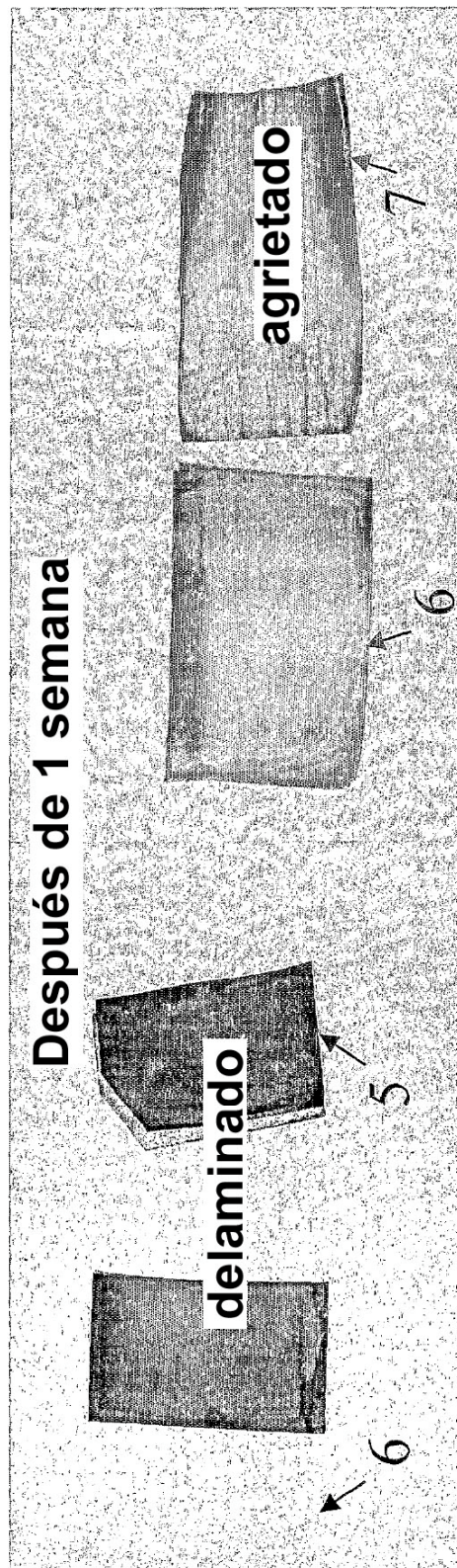
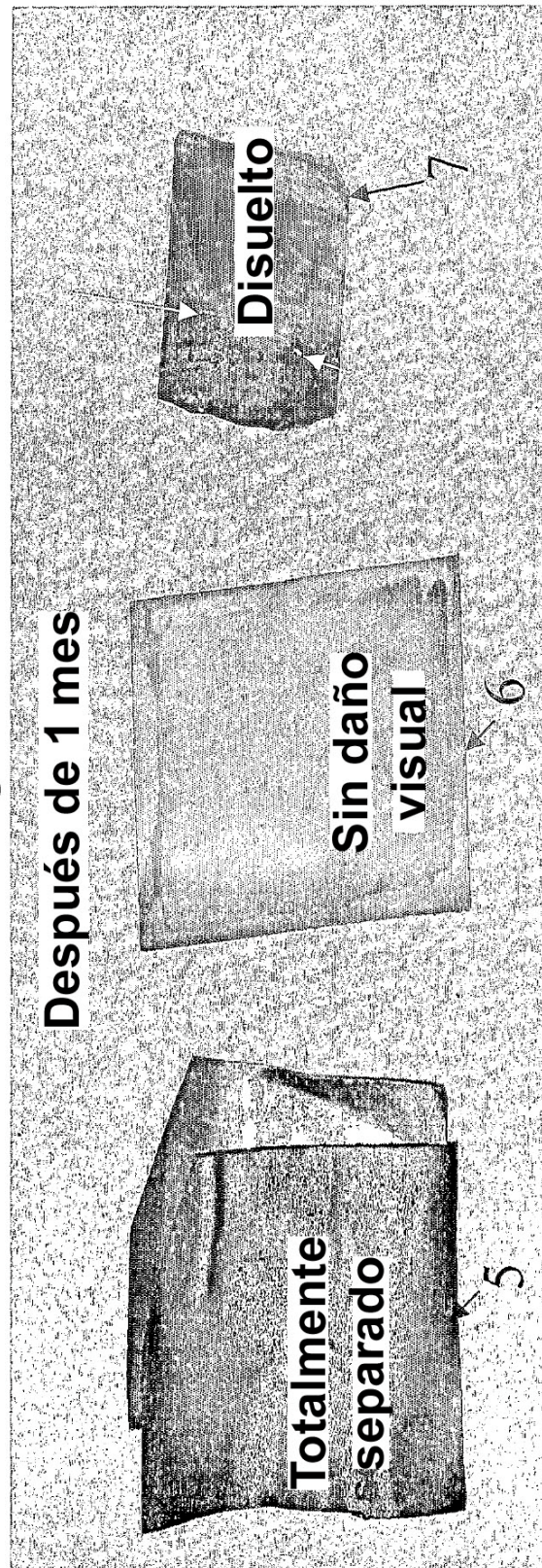


Fig. 6c



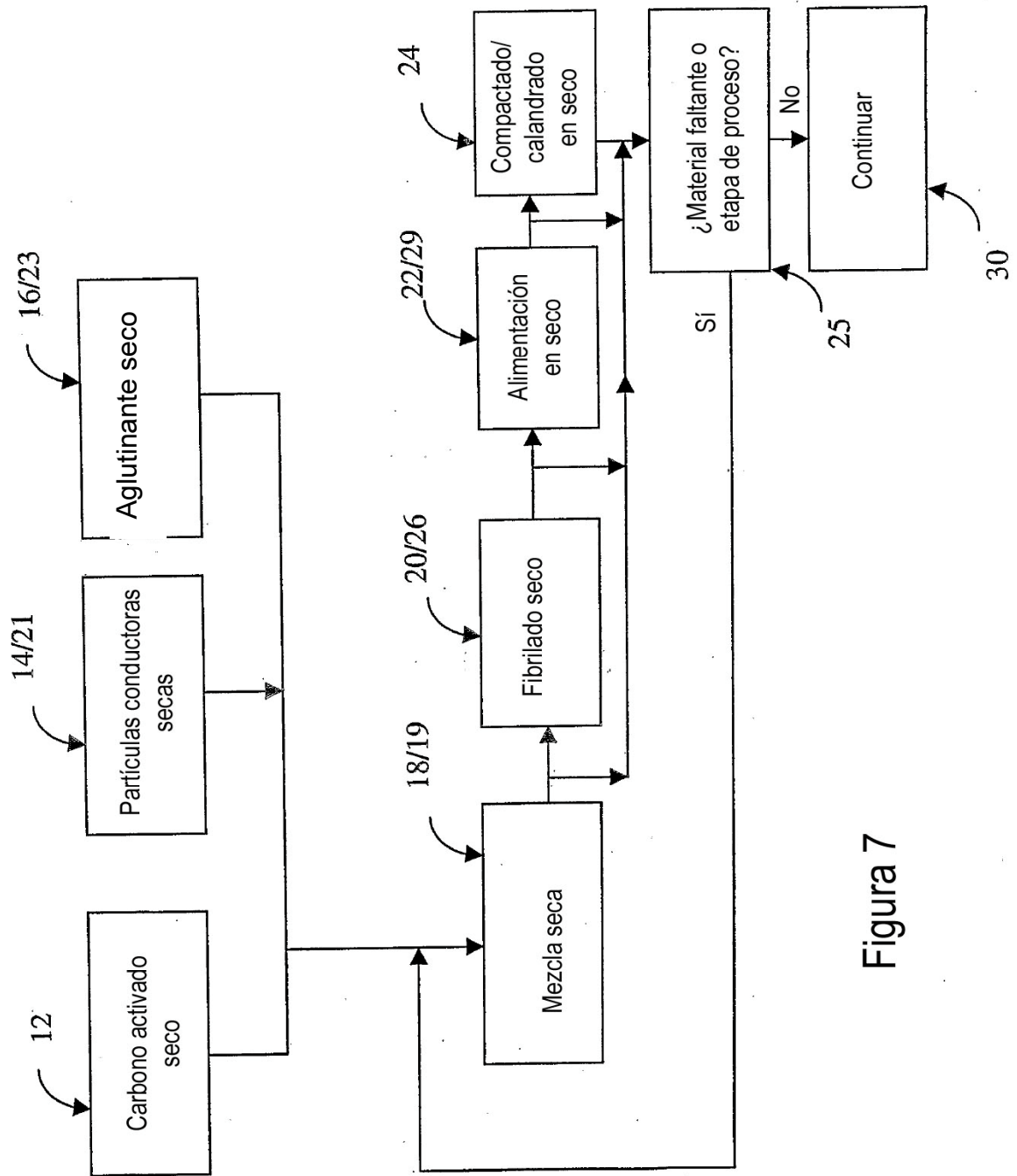


Figura 7