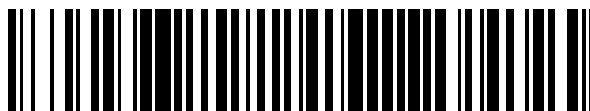


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 157**

51 Int. Cl.:

H01B 1/12	(2006.01) H01M 4/66	(2006.01)
C08J 7/04	(2006.01) H01M 10/0525	(2010.01)
D06M 15/61	(2006.01) H01M 4/04	(2006.01)
H01G 9/00	(2006.01)	
H01G 11/56	(2013.01)	
H01M 4/02	(2006.01)	
H01M 4/13	(2010.01)	
H01M 4/137	(2010.01)	
H01M 4/139	(2010.01)	
H01M 4/1399	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2008 PCT/IB2008/054967**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.06.2009 WO09069086**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2008 E 08854650 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 2223307**

54 Título: **Materiales compuestos que incluyen un polímero intrínsecamente conductor, y métodos y dispositivos**

30 Prioridad:
27.11.2007 US 990334 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.02.2019

73 Titular/es:
**UPPSALA UNIVERSITETS PROJEKT AB (100.0%)
Dag Hammarskjölds Väg 10B Uppsala Science Park
751 83 Uppsala, SE**

72 Inventor/es:
**STRÖMME, MARIA;
NYHOLM, LEIF y
MIHRANYAN, ALBERT**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 701 157 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

Materiales compuestos que incluyen un polímero intrínsecamente conductor, y métodos y dispositivos

La presente invención está dirigida a materiales compuestos que incluyen un polímero intrínsecamente conductor, y a métodos de fabricación de los materiales compuestos, y a dispositivos que emplean los materiales compuestos.

5 Antecedentes de la invención

Desde que se describieron las propiedades conductoras del acetileno y sus análogos a finales de la década de los cincuenta, estos tipos de compuestos han atraído mucha atención por sus propiedades electroconductoras. Véase Heinze et al., *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, Nueva York, 2001; Lange et al., *Anal. Chim. Acta*, 614:1 (2008); Cosnier, *Anal. Lett.*, 40:1260 (2007); Guimard et al., *Prog. Polymer Sci.*, 32:876 (2007); Geetha et al., *Anal. Chim. Acta*, 568:119 (2006); Mermilliod et al., *J. Electrochem. Soc.*, 133:1073 (1986); Kaynak et al., *J. Appl. Polymer Sci.*, 54:269 (1994); Cen et al., *Biosensors & Bioelectronics*, 18:363 (2003); López-Crapez et al., *Clin. Chem.*, 47:186 (2001); Jager et al., *Science*, 290:1540 (2000); y Pawliszyn, *Solid-Phase Microextraction: Theory and Practice*, Wiley VCH, Nueva York (1997). A lo largo de los años, se han estudiado las propiedades conductoras de diversos polímeros electrónicamente conductores derivados del acetileno, tales como el polifenileno (PPh), el sulfuro de polifenileno (PPhS), el polifenilvinileno (PPhV), el polipirrol (PPy), el politiofeno y la polianilina (PANI), comúnmente referidos como polímeros intrínsecamente conductores (ICP). Se ha descubierto que algunos de estos materiales presentan excelente conductividad, pero mala estabilidad y/o capacidad de procesamiento, mientras que otros se ha descubierto que son menos conductores pero estables. El polipirrol y la polianilina son dos de los polímeros conductores más prometedores conocidos en la actualidad debido a su conductividad razonablemente alta, buena estabilidad en el estado oxidado, y facilidad de procesamiento.

Existen dos grupos principales de aplicaciones para estos polímeros:

Basadas en conductividad	Basadas en electroactividad
Materiales electrostáticos	Electrónica molecular
Adhesivos conductores	Pantallas electrónicas
Blindaje electromagnético	Sensores químicos y bioquímicos
Placa de circuitos impresos	Baterías y supercondensadores
Tejido nervioso artificial	Sistemas de liberación de fármacos
Ropa antiestática	Ordenadores ópticos
Materiales piezocerámicos	Membranas de intercambio iónico
Diodos y transistores	Actuadores electromecánicos
Estructuras de aeronaves	Estructuras e interruptores "inteligentes"

El polipirrol (PPy) es uno de los polímeros conductores actualmente preferidos debido a su alta conductividad eléctrica, fácil síntesis tanto en medios acuosos como orgánicos, y una estabilidad relativamente buena en su estado oxidado. Durante la polimerización, los aniones en la disolución de electrolito se incorporan a la película polimérica para mantener el equilibrio de carga. La presencia de estos denominados iones dopantes influye enormemente en las propiedades de la película. En general, se concibe que tanto los aniones como los cationes, así como el agua que los acompaña, se puedan mover dentro o fuera de la película polimérica tras su oxidación y reducción. Si se incorpora un pequeño anión con alta movilidad en una película polimérica como dopante durante la polimerización, se expulsará cuando se reduzca el polímero. Al dopar la película con grandes aniones con bajas movilidades, se puede absorber y desorber reversiblemente los cationes que luego se mueven para mantener la electroneutralidad. Diversas entidades biológicamente activas, tales como las enzimas (véase Foulds et al., *Anal. Chem.*, 60:2473-2478 (1998); y Rajesh et al., *Curr. Appl. Phys.*, 5:184-188 (2005)), los anticuerpos para inmunosensores (véase Xiao et al., *Biosensors and Bioelectronics*, 22(12):3161-3166 (2007)), o las entidades de formación de complejos metálicos (véase Fabre et al., *Coord. Chem. Rev.*, 178-180; 1211-1250 (1998)), también se pueden incorporar en películas de PPy para hacer posible el reconocimiento y la separación moleculares y/o iónicos altamente específicos. Este fenómeno sienta las bases para diversas aplicaciones de películas de PPy en, por ejemplo, membranas de intercambio iónico y separación.

La patente de EE.UU. de Kaner et al., n°. 6.265.615 describe el uso de películas de polianilina para la separación de isómeros ópticamente activos de aminoácidos e ingredientes farmacéuticamente activos. Los materiales compuestos de PPy también se investigaron con respecto a la separación enantioselectiva de aminoácidos (véase Pich et al., *Polymer*, 47(19):6536-6543 (2006)). Además, las propiedades de los PPy han mostrado ser útiles en varios

dispositivos para la detección de gases, vapores químicos, o humedad (Collins et al., *Synth. Met.*, 78:93-101 (1996); y van de Leur et al., *Synthetic Metals*, 102:1330-1331 (1999)). Las aplicaciones de los materiales compuestos poliméricos conductores son numerosas, como lo demuestran las publicaciones citadas, y muchos más usos que aparecerán con seguridad en el futuro.

5 También se ha descrito la funcionalización con PPy de diversos polímeros naturales y artificiales, que incluyen lana (Johnston et al., *J. Appl. Phys.*, 6:587-590 (2006)) y textiles (Wu et al., *Synthetic Met.*, 155:698-701 (2005)). Se ha demostrado que la celulosa presenta una alta afinidad por, entre otros, PPy o PANI, y que las fibras de celulosa, por lo tanto, se pueden revestir con estos materiales (Johnston et al., *Synthetic Met.*, 153:65-68 (2005)). Además, se encontró ventajosa la inclusión de pequeñas cantidades de celulosa microcristalina (MCC) ya que mejora
10 significativamente las propiedades mecánicas de los polímeros conductores que de otro modo serían quebradizos (van den Berg et al., *J. Mater. Chem.*, 27:2746-2753 (2007)).

Diversas tecnologías han desarrollado una necesidad de materiales ligeros, materiales flexibles, y materiales de bajo coste de producción que se puedan usar como electrodos, por ejemplo, en sensores, baterías, procedimientos de extracción y similares. Asimismo, existe una gran demanda de nuevas técnicas de intercambio iónico económicas para
15 el procesamiento de disoluciones que contengan diversas especies de interés biológico, tanto a escala micro como macro. Muchas de las técnicas de intercambio iónico y de separación actualmente empleadas exigen mucho tiempo y trabajo, ya que requieren grandes volúmenes de eluyentes para un funcionamiento eficaz. Estos eluyentes a menudo son costosos y con frecuencia contienen reactivos tóxicos que deben manipularse con cuidado y desecharse después de su uso de manera respetuosa con el medio ambiente. Por lo tanto, las técnicas de separación rápida y eficaz que
20 utilizan un mínimo de eluyentes son muy interesantes. Una alternativa prometedora es el intercambio iónico electroquímicamente controlado o las técnicas de extracción en fase sólida electroquímicamente controladas (véase Gbatu et al., *Anal. Commun.*, 36:203 (1999); y Liljegen et al., *Analyst*, 127:591 (2002)) que utilizan las propiedades de intercambio iónico de los polímeros electrónicamente conductores. Las últimas técnicas tienen la ventaja de que las propiedades de intercambio iónico de los materiales se pueden controlar simplemente usando un potencial eléctrico, lo que permite la absorción y desorción de iones y especies neutras polares de manera controlada simplemente cambiando el potencial aplicado del polímero o el potencial redox de la disolución en contacto con el material. La intercalación de iones en materiales de electrodos compuestos de polímeros electrónicamente conductores en dispositivos de almacenamiento de energía, se rige por procedimientos similares a los empleados en el intercambio iónico anteriormente analizado, con la diferencia de que, en las aplicaciones de almacenamiento de
30 energía, el procedimiento de transferencia de carga e intercambio iónico se utiliza para alimentar aparatos eléctricos en lugar de extraer o separar compuestos químicos. Los materiales de electrodos no metálicos, livianos, flexibles y ecológicos son de particular interés en los dispositivos de almacenamiento de energía.

Los diseños anteriores de dispositivos de intercambio iónico electroquímicamente controlados y de microextracción en fase sólida, se han basado en la deposición de una película de PPy sobre electrodos metálicos en los que la
35 capacidad de absorción de iones se manipuló generalmente controlando el espesor de la película. Véase, por ejemplo, el documento de patente WO 89/11648 de Biosyn R Corp. Es bien conocido que las películas de polímero conductor se pueden sintetizar electroquímicamente sobre la superficie de un electrodo. Dado que la superficie específica de los materiales de electrodo comúnmente utilizados ha sido relativamente pequeña (es decir, del orden de cm^2), principalmente debido al uso de materiales de electrodo comúnmente utilizados en aplicaciones electroquímicas, la capacidad de las películas poliméricas ha sido modificada al alterar el espesor de la película.
40

Alternativamente, las películas se han polimerizado basándose en un procedimiento químico que emplea un agente oxidante químico. Mientras que los electrodos con revestimientos de PPy gruesos se pueden fabricar fácilmente, su funcionalidad con respecto a la absorción y desorción de iones y especies neutras polares se mejorará generalmente sólo en un grado limitado al aumentar el espesor del revestimiento polimérico. Esto se debe a que la absorción y la
45 desorción son procedimientos limitados de transporte de masa, y el transporte de iones y especies polares se limita de manera relativamente rápida a la capa más externa de la película (véase Liljegen et al., *Analyst*, 127:591 (2002)), especialmente para grandes especies

Se han realizado varios intentos en el pasado para producir dispositivos de almacenamiento de energía que consistan completamente en componentes livianos (Song et al., *Adv. Mater.*, 18:1764-1768 (2006)). El polipirrol (PPy) y sus
50 materiales compuestos han atraído mucho interés a este respecto como materiales prometedores para el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía (Grgur et al., *Electrochim. Acta*, 53:4627 (2008)). Por ejemplo, se han estudiado los materiales compuestos de PPy con fibras de grafito de peso ligero para obtener materiales de electrodos útiles para supercondensadores (Park et al., *J. Power Sources*, 105:20 (2002)). Según Rüetschi, los factores determinantes para un sistema de batería exitoso son los criterios 3-E: Energía-Economía-Ecología (Beck et al.,
55 *Electrochim. Acta*, 45: 2467 (2000); Rüetschi, *J. Power Sources*, 42:1 (1993)). Si bien los polímeros conductores son respetuosos con el medio ambiente y más económicos que sus contrapartes metálicas los materiales de electrodo, la baja capacidad específica y el pequeño intervalo de voltaje operacional hasta ahora han sido factores limitantes para su uso generalizado en sistemas de baterías comerciales de polímeros (Ramakrishnan, *Resonance*, 48-58 (1997)). Además, la corta vida útil de los electrodos durante la carga-descarga ha dificultado aún más su uso como posibles
60 electrodos para dispositivos de almacenamiento de energía (Id.)

La tecnología de la técnica anterior adicional está representada por el documento de patente US-5.202.060 A (Destryker Elise [BE] et al., 13 de abril de 1993 y el documento de patente JP 2004 190027 A (Eamax Co) 8 de julio de 2004.

5 El documento de patente US-5.202.060 A describe un polímero conductor utilizado como revestimiento en los electrodos para dispositivos de almacenamiento eléctrico (tal como baterías) o generadores eléctricos, o dichos electrodos están fabricados en material polimérico. La composición comprende un polímero conductor como el polipirrol y tiene un área específica mayor que 5 m². La composición se prepara mediante polimerización del polipirrol o pirrol sustituido en una mezcla de reacción acuosa que comprende un agente oxidante. El material formado se procesa formando un polvo de polímero que luego se usa para revestir o producir electrodos.

10 El documento de patente JP 2004 190027 A describe baterías que comprenden una película de polipirrol polimerizada sobre un sustrato metálico. El electrodo formado presenta alta resistencia mecánica y buena flexibilidad.

Por consiguiente, se espera un mayor desarrollo de materiales de polímeros electrónicamente conductores (polímeros intrínsecamente conductores) con el fin de adaptar el uso de dichos materiales a diversas aplicaciones.

Compendio de la invención

15 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar materiales compuestos que incluyan polímeros intrínsecamente conductores que faciliten el uso de los polímeros en diversos dispositivos y aplicaciones.

20 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un material compuesto en forma de una estructura continua y que comprende una capa de revestimiento de polímero intrínsecamente conductor (ICP) polimerizada sobre un sustrato que comprende una pluralidad de nanofibras de celulosa, siendo poroso el material compuesto con una mayoría de poros que tienen un tamaño entre 10 y 100 nm y una superficie específica de al menos 10 m²/g, de al menos 15 m²/g, o de al menos 20 m²/g, y la capa de revestimiento tiene un espesor inferior a 250 nm.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, existe un método para fabricar dicho material compuesto, comprendiendo dicho método polimerizar un monómero formador de ICP sobre un sustrato que comprende una pluralidad de nanofibras de celulosa, para formar una capa continua del polímero intrínsecamente conductor (ICP).

25 De acuerdo con otros aspectos más de la presente invención, se proporciona un dispositivo de almacenamiento de energía, que comprende una batería, un supercondensador, un dispositivo electroquímico o un dispositivo eléctrico formado por dicho material compuesto.

30 Los materiales compuestos de la invención, que tienen un sustrato continuo y una superficie específica alta, son ventajosos para su uso en diversos dispositivos y métodos. En ciertas realizaciones, los materiales compuestos pueden ser de naturaleza ligera y/o flexible. Las características y ventajas adicionales de la presente invención serán evidentes a la vista de la siguiente descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

35 La Figura 1 muestra un material compuesto en forma de una hoja similar a papel típica producida por polimerización de polipirrol (PPy) sobre celulosa de *Cladophora*, que, como se muestra, se puede aplicar sin perjudicar la integridad de la hoja.

La Figura 2 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) (micrografía) de un material compuesto de celulosa de *Cladophora* revestido con PPy, en el que las fibras están revestidas por una capa homogénea e ininterrumpida de PPy con una estructura de poros mantenida y una superficie específica elevada de la celulosa.

40 La Figura 3 muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de una fibra de celulosa de *Cladophora* individual (centro) revestida con una capa homogénea de PPy de 50 nm de espesor.

La Figura 4 muestra un patrón de difracción de rayos X de un polvo de celulosa de *Cladophora* derivada de algas verdes recogidas en el Mar Báltico en donde los picos son nítidos y están bien resueltos, lo que indica un alto grado de orden y se observan dos picos bien resueltos en 14 y 17 grados 2θ, a diferencia del polvo normal de celulosa producida por plantas naturales, para el cual se observa generalmente un único pico amplio entre 13 y 18 grados 2θ.

45 Las figuras 5A y 5B muestran la isoterma de absorción de gas N₂ y la distribución del tamaño de poros BJH, respectivamente, de un material compuesto de PPy/celulosa de *Cladophora*, en donde el tamaño de la mayoría de los poros se ve que están entre 10 y 100 nm.

50 Las figuras 6A-6D muestran voltamogramas cíclicos obtenidos a una velocidad de barrido de (6A) 0,5 mV/s, (6B) 1 mV/s, (6C) 2,5 mV/s, y (6D) 5 mV/s, en disoluciones saturadas de NaCl a temperatura ambiente con un material compuesto de PPy/celulosa de *Cladophora* obtenido mediante polimerización de pirrol en presencia de iones cloruro utilizados como electrodo de trabajo. Los voltamogramas muestran que los iones cloruro se mueven hacia adentro (durante la oxidación) y hacia afuera (durante la reducción) del material compuesto cuando se cambia el potencial del material compuesto. Los tamaños de las piezas de material compuesto utilizadas en estas mediciones particulares

fueron de 7 mm x 4 mm x 1 mm, 8 mm x 4 mm x 1 mm, 9 mm x 5 mm x 1 mm, y 8 mm x 5 mm x 1 mm, respectivamente. Se utilizó una configuración de tres electrodos con un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de tipo Ag/AgCl. Se da el potencial frente al electrodo de referencia de tipo Ag/AgCl.

5 La Figura 7 muestra las respuestas cronoamperométricas (etapas potenciales) de un material compuesto de PPy/celulosa de *Cladophora* durante un experimento de 60 etapas dobles. El potencial se escalonó entre -0,5 V y +0,7 V y el potencial se mantuvo constante durante 300 segundos después de cada etapa. La Figura 7 muestra que los iones cloruro se mueven hacia adentro (durante la oxidación, corriente positiva) y hacia afuera (durante la reducción, potencial negativo) del material compuesto. El tamaño del material compuesto utilizado en esta medición en particular fue de 5 mm x 3 mm x 1 mm y el peso de la muestra fue de 8,4 mg. Las mediciones se realizaron en una disolución saturada de NaCl a temperatura ambiente. Se utilizó una configuración de tres electrodos con un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de tipo Ag/AgCl.

10 La Figura 8 muestra los voltamogramas cíclicos obtenidos a una velocidad de barrido de 5 mV/s en una disolución que contiene 2 M de p-toluensulfonato de sodio (un anión modelo de gran tamaño) a temperatura ambiente con un material compuesto de PPy/celulosa de *Cladophora* polimerizado en presencia de aniones fosfomolibdato. Los voltamogramas demuestran que los aniones grandes (con tamaños comparables a los de un aminoácido típico) se pueden absorber y expulsar reversiblemente del material compuesto. El tamaño macroscópico del material compuesto utilizado en esta medición en particular fue de 10 mm x 4 mm x 1 mm. Se utilizó una configuración de tres electrodos con un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de tipo Ag/AgCl. Se da el potencial mostrado frente al electrodo de referencia de tipo Ag/AgCl.

15 La Figura 9 muestra la cantidad de iones cloruro absorbidos en un material compuesto de PPy/celulosa de *Cladophora* por gramo de material en función de la concentración del NaCl en la disolución para un experimento por etapas de potencial en el cual el potencial se escalonó entre -0,8 V y +0,7 V, y el potencial se mantuvo en cada potencial durante 300 segundos. Los resultados mostrados son valores medios para las primeras 5 etapas de reducción (-0,8 V) y oxidación (+0,7 V). Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Se utilizó una configuración de tres electrodos con un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de tipo Ag/AgCl.

20 La Figura 10 muestra una curva de barrido de corriente-voltaje (IV) típica de una muestra de material compuesto de PPy/celulosa de *Cladophora*. La curva obtenida es lineal en todo el intervalo de medición que indica el comportamiento óhmico. El tamaño de la muestra fue de 30 mm x 17 mm x 1 mm.

25 La Figura 11 muestra el cambio en la resistividad de un material compuesto de PPy/celulosa de *Cladophora* en función de la humedad relativa circundante. La resistividad de la película disminuye a medida que aumenta la humedad relativa. El tamaño de la muestra fue de 30 mm x 17 mm x 1 mm.

30 La Figura 12 muestra la capacidad de carga de un material compuesto de PPy/celulosa de *Cladophora* (obtenido del voltamograma cíclico) frente a la velocidad de barrido. Se utilizó una configuración de tres electrodos con un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de tipo Ag/AgCl. Se empleó un electrolito de NaCl 2,0 M. La capacidad de carga disminuye a medida que aumenta la velocidad de barrido, como es común en los materiales basados en polímeros conductores.

35 La Figura 13 muestra el perfil de carga y descarga galvanostática para el material compuesto de PPy/celulosa de *Cladophora* en una disolución 2,0 M de cloruro de sodio. Se usó una configuración de dos electrodos que comprendía dos electrodos de material compuesto de PPy/celulosa de *Cladophora* idénticos. La escala de tiempo, que es arbitraria, sirve para ilustrar las respuestas después de alcanzar el estado estacionario.

40 La Figura 14 muestra voltamogramas cíclicos de electrodos de material compuesto de PPy/celulosa de *Cladophora* antes y después de 1.000 ciclos de los experimentos de carga y descarga. Se utilizó una configuración de tres electrodos con un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de tipo Ag/AgCl. Se empleó un electrolito de NaCl 2,0 M. El gráfico demuestra que las propiedades electroactivas del material compuesto de PPy/celulosa de *Cladophora* se mantuvieron prácticamente sin cambios transcurridos 1.000 ciclos, después de lo cual se detuvo el experimento.

45 La Figura 15 muestra una micrografía SEM de un material compuesto de PPy/celulosa de *Cladophora* polimerizado en presencia de aniones fosfomolibdato (PMo).

50 Las figuras 16a-16d muestran voltamogramas cíclicos de materiales compuestos de PPy/celulosa de *Cladophora* sintetizados con cloruro de hierro (III) y PMo, respectivamente, registrados a una velocidad de barrido de 4,5 mV/s en disoluciones 2,0 M de a) cloruro, b) aspartato, c) glutamato y d) sulfonato de p-tolueno. La corriente se normalizó con respecto a la masa de las muestras utilizadas como electrodo de trabajo. Se utilizó una configuración de tres electrodos con un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de tipo Ag/AgCl. Se da el potencial mostrado frente al electrodo de referencia de tipo Ag/AgCl.

55 La Figura 17 muestra el número de cargas unitarias que participan en el procedimiento de oxidación a un potencial de oxidación de +0,9 V normalizado con respecto a la masa de la muestra. Para conocer los detalles experimentales, véase el Ejemplo 21.

Las figuras 18a-18d muestran voltamogramas cíclicos registrados a una velocidad de barrido de 5 mV/s, en electrolitos que contienen a) iones Cl^- , b) iones NO_3^- , c) iones $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O}^-$ y d) mezclas de iones $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O}^-$ y Cl^- en las concentraciones mostradas. La corriente medida se normalizó con respecto al peso de la muestra. Para conocer los detalles experimentales, véase el Ejemplo 22.

- 5 La Figura 19 muestra una celda electroquímica (batería) que consiste en materiales compuestos moldeados en forma de hojas de papel con un papel de filtro Whatman impregnado en una disolución de nitrato de potasio 2M situado entre los materiales compuestos. Los materiales compuestos se ponen en contacto mediante hojas de aluminio.

Las realizaciones expuestas en los dibujos son de naturaleza ilustrativa y no pretenden ser limitantes de la invención. Las características y realizaciones adicionales de la invención serán evidentes a la vista de la descripción detallada.

10 Descripción detallada

- La invención está dirigida a un material compuesto en forma de una estructura continua y que comprende una capa de polímero intrínsecamente conductor (ICP) aplicado sobre un sustrato, teniendo el material compuesto una superficie específica de al menos $10 \text{ m}^2/\text{g}$. El término "continuo" se usa en este caso para describir un material de cualquier dureza o blandura que tenga suficiente integridad mecánica para ser manipulado como una unidad independiente sin otras estructuras de soporte. Una hoja de papel es, por lo tanto, un material continuo, mientras que un polvo no lo es. Sin embargo, se puede usar un polvo para formar una unidad continua. Como quedará claro a partir de la presente descripción, un polvo de ciertas celulosas y otros polímeros puede ser un excelente material de partida para formar el material compuesto continuo de la presente invención. El uso de estructuras de soporte no se excluye y dichas estructuras se pueden usar siempre que no afecten de manera adversa la funcionalidad del material compuesto como se describe en la presente memoria. Además, la expresión "superficie específica" se usa en la presente memoria para describir una superficie específica del material compuesto dividida por el peso total del material compuesto y se evalúa a partir del análisis BET estándar de isothermas de absorción de nitrógeno.

- Un material compuesto que comprende un ICP y que tiene una estructura continua y una superficie específica alta se puede usar ventajosamente como un electrodo de trabajo para la separación electroquímicamente controlada, en aplicaciones de almacenamiento de energía, y similares. Además, la preparación de dichos materiales para que sean ligeros y/o flexibles aumenta su gama de aplicaciones. Si bien la polimerización de una película de ICP continua delgada sobre un sustrato continuo poroso de alta superficie específica adecuado mientras se conserva, tanto la gran superficie específica del sustrato como la funcionalidad de la película, constituye un desafío, éste se logra de acuerdo con la presente invención.

- 30 Más específicamente, la presente invención describe una nueva ruta para mejorar la capacidad de los electrodos al aumentar la superficie específica de los materiales compuestos para usar en dichos electrodos. En realizaciones adicionales, el material compuesto tiene una superficie específica de al menos $15 \text{ m}^2/\text{g}$, o de al menos $20 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente.

- Se apreciará que no es fácil lograr la polimerización de un polímero intrínsecamente conductor (ICP) sobre un sustrato poroso de alta superficie específica sin obstruir los poros y obtener así un material compuesto esencialmente no poroso de baja superficie específica. De acuerdo con la invención, la polimerización se puede lograr ya sea impregnando primero el sustrato con un oxidante y aplicando luego el monómero que forma el ICP o viceversa. Por lo tanto, es importante utilizar un sustrato que se humedezca fácilmente con los reactivos para que se produzca un revestimiento continuo e ininterrumpido. Las superficies metálicas, por ejemplo, el acero inoxidable, generalmente se disuelve o forma óxidos aislantes en sus superficies en presencia de agentes oxidantes y, por lo tanto, son menos adecuados como sustratos. Además, si la humectabilidad del sustrato por el monómero formador de ICP es mala, se pueden formar islas de polímero en lugar de una película polimérica continua.

- Una forma de aumentar la superficie específica de una película de ICP es depositar el polímero sobre un material en polvo que comprende partículas pequeñas que luego se conforman en una estructura continua. El uso de intercambiadores iónicos en polvo que no se conforman en una estructura continua puede ser problemático. Por ejemplo, los polvos primero deben empaquetarse en columnas a través de las cuales se pueden bombear los líquidos. Si el tamaño de la partícula es inferior a 10 micrómetros, la contrapresión en la columna será generalmente muy alta. Si se emplea un intercambiador de iones electroquímicamente controlado, la aplicación del potencial a una columna tampoco será tan eficiente como si el contacto se hiciera directamente con un material sólido. Los intercambiadores iónicos en polvo tampoco son convenientes cuando la denominada purificación discontinua es un problema (en donde el absorbente se coloca directamente en un fluido de muestra para intercambiar iones).

- En una realización, el sustrato del material compuesto comprende un polímero o un geopolímero como componente principal. En general, el componente principal comprenderá al menos aproximadamente el 50 % en peso del sustrato. Los geopolímeros son polímeros inorgánicos de tipo cerámico, es decir, basados en sílice, no en carbono, que se producen a bajas temperaturas. Los ejemplos de materiales de sustrato adecuados para su uso de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, i) celulosa, incluidas la celulosa microfibrilada y la celulosa de origen algal y bacteriano, ii) dextrano, iii) agarosa, iv) polímeros basados en monómeros tales como estireno, propileno, ácido acrílico, acrilamida y divinilbenceno, incluidos los polímeros y copolímeros de uno o más de los mismos, v)

geopolímeros, tales como los que se basan en metacaolín o Halloysite, y otros aluminosilicatos. Henriksson, describe las nanofibrillas de celulosa en, *Cellulose nanofibril, Networks and composites, Preparation, structure and properties*, tesis doctoral KTH, Suecia 2008, ISSN 1654-1081, ISBN 978-91-7178-849-8, y en sus referencias, y se obtienen por homogeneización intensiva a alta cizalla de celulosa producida por plantas naturales que comprende fibras largas para formar geles. Cuando se seca, dicha celulosa microfibrilada forma un material en polvo de superficie específica relativamente alta. Dicha celulosa microfibrilada comprende fibras largas y, típicamente, no se ha purificado mediante hidrólisis ácida (la hidrólisis enzimática leve, sin embargo, se usa a menudo para producir celulosa microfibrilada). Un polvo de celulosa microfibrilada es un buen material de partida para formar un sustrato continuo de superficie específica alta para usar de acuerdo con la presente invención. Los presentes ejemplos demuestran la formulación de estructuras continuas a partir de un material de partida de sustrato en polvo.

El sustrato puede estar formado por un solo material o puede comprender una composición de varios materiales. Se pueden incluir materiales adicionales que no afecten adversamente las propiedades del sustrato. Los ejemplos no limitativos de materiales que se pueden incluir en el sustrato comprenden nanotubos de carbono y otros tipos de nanomateriales de carbono, así como otros metales, materiales cerámicos y óxidos que incluyen, pero no se limitan a, Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , WO_3 , óxidos de vanadio, óxidos de níquel, grafito, negro de carbono, carbono vítreo, carbono pirolítico y diamante. Opcionalmente, el sustrato puede hacerse conductor. Por ejemplo, el sustrato puede hacerse conductor mediante la funcionalización con, por ejemplo, nanomateriales de carbono o depositando una capa conductora delgada sobre el sustrato. Se puede emplear cualquier método de deposición que no afecte adversamente la funcionalidad del sustrato, por ejemplo, evaporación, técnicas químicas de deposición de vapor, tal como la deposición de la capa atómica, o técnicas físicas de deposición de vapor, tal como la pulverización catódica. También se pueden emplear otros métodos para hacer que el sustrato sea conductor.

En una realización específica, el sustrato comprende celulosa como un componente principal. En una realización adicional, la celulosa se selecciona de celulosa algal y celulosa bacteriana. En una realización más específica, la celulosa algal se deriva de algas marinas filamentosas y/o algas marinas esféricas. En otra realización, la celulosa algal se deriva del orden *Cladophorales* o del orden *Siphonocladales*, o se deriva del alga *Cladophora*, *Chaetomorpha*, *Rhizoclonium*, *Microdyction*, *Valonia*, *Dictyosphaeria*, *Siphonocladus* o *Boergesenia*. En otra realización, el sustrato comprende celulosa bacteriana derivada de *Acetobacter xylinum*. En una realización más específica, la celulosa se deriva del alga verde *Cladophora sp.*

En una realización específica, el sustrato tiene un alto índice de cristalinidad, es decir, un índice de cristalinidad de al menos 50 %. En realizaciones adicionales, el sustrato tiene un índice de cristalinidad de al menos 60 %, de al menos 70 %, de al menos 75 %, de al menos 80 %, de al menos 85 %, y de al menos 90 %, respectivamente. Como se usa en la presente memoria, la expresión "índice de cristalinidad" define la cristalinidad de un material. Para celulosas, el índice de cristalinidad se puede evaluar según se describe en Mihranyan et al., *European J. of Pharm. Sci.*, 22:279-286 (2004) y en sus referencias. Para otros materiales de sustrato, el índice de cristalinidad debe evaluarse de manera similar a la cristalinidad relativa del material en comparación con su contraparte monocristalina. La ubicación de las intensidades en los difractogramas de rayos X que se utilizarán en esta evaluación puede ser determinada por un experto en la técnica. En una realización específica, un sustrato de alta cristalinidad está formado por un polvo de celulosa de *Cladophora* o un polvo de celulosa de *Acetobacter xylinum*, y el índice de cristalinidad es de al menos 60 %, preferiblemente de al menos 70 %, más preferiblemente de al menos 80 %, de al menos 85 %, o de al menos 90 %.

En otra realización, el material compuesto es inerte y puede soportar un amplio intervalo de valores de pH, típicamente, pero no exclusivamente, entre 2 y 11, mientras mantiene su integridad mecánica. Los ejemplos no limitativos de sustratos para un material compuesto de este tipo son las celulosas de alta cristalinidad derivadas de las algas *Cladophora* o *Acetobacter Xylinum*, así como de los geopolímeros.

En una realización, el sustrato tiene una superficie específica de al menos $10 \text{ m}^2/\text{g}$, de al menos $20 \text{ m}^2/\text{g}$, o de al menos $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Con el fin de evaluar la superficie específica del sustrato, el sustrato debe formarse en un procedimiento antes de la formación de la capa de ICP, por ejemplo, como se describe en los ejemplos 1 y 4 de la presente memoria, donde los sustratos comprenden una celulosa de *Cladophora* y un sustrato de celulosa microfibrilada, respectivamente.

La capa de ICP se forma de manera adecuada a partir de un derivado de acetileno, y en realizaciones específicas comprende polifenileno (PPh), sulfuro de polifenileno (PPhS), polifenileno vinileno (PPhV), polipirrol (PPy), politiofeno, o polianilina (PANI), o una mezcla de los mismos, aunque también se puede emplear cualquier otro polímero intrínsecamente conductor. En realizaciones específicas, la capa de ICP que reviste el sustrato tiene un espesor inferior a 250 nm o inferior a 100 nm, respectivamente. El espesor de la capa de revestimiento se puede determinar por microscopía electrónica de transmisión. Para revestimientos con un espesor desigual, el espesor de capa descrito anteriormente debe tomarse como el valor medio de espesor.

En una realización, los materiales compuestos de acuerdo con la invención se fabrican recubriendo el sustrato con una capa del polímero intrínsecamente conductor (ICP). Más específicamente, la etapa de revestimiento puede comprender polimerizar un monómero formador de ICP en una disolución que incluye un agente oxidante. Los ejemplos de agentes oxidantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, H_2O_2 , fosfomolibdato, y sales de un

ion de metal de transición seleccionado del grupo que consiste en Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Mo^{6+} , Ce^{4+} , Ru^{3+} y Mn^{7+} . El carácter del anión utilizado en la etapa de oxidación para formar el ICP puede variar significativamente y se puede elegir de manera que cumpla con la funcionalidad deseada. El tamaño del anión determina la porosidad de la película polimérica (o el espaciado de la red polimérica) y se puede ajustar para obtener selectividad iónica durante la separación. Cuando mayor sea el espaciado de la red polimérica, mayores serán los iones que pueden ser absorbidos y expulsados reversiblemente de la capa. El agente oxidante puede incluir un cloruro, bromuro, sulfato, fosfato, formiato, carbonato, acetato, perclorato, sulfonato de p-tolueno, y/o anión fosfomolibdato, y/u otros aniones como es evidente para un experto en la técnica. Además, se puede llevar a cabo una electropolimerización a potencial o corriente controlados en la capa de ICP formada, para aumentar el espesor de la capa de ICP y/o para cambiar su funcionalidad. En una realización alternativa, la etapa de revestimiento puede comprender la electropolimerización a potencial o corriente controlados de un monómero formador de ICP llevada a cabo directamente sobre un sustrato electrónicamente conductor. Esta etapa puede ir seguida de la polimerización de un monómero formador de ICP en una disolución que incluye un agente oxidante como se ha descrito, es decir, después de la etapa de electropolimerización.

De acuerdo con cualquiera de estos métodos de fabricación descritos, la conductividad de la capa de ICP se puede mejorar al polimerizar el monómero que forma el ICP en presencia de un tensioactivo. Los tensioactivos adecuados serán evidentes para un experto en la técnica e incluyen, pero no se limitan a, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilario, y similares, por ejemplo, dodecibencilsulfonato de sodio, alquilnaftalensulfonato de sodio, alquilsulfonato de sodio, etc. Durante la polimerización, según se describe, la gran superficie específica del sustrato se conserva sustancialmente y se obtiene un revestimiento continuo a lo largo de las paredes de poros, sin formar un puente entre las paredes de poros adyacentes o una eventual obstrucción. El sustrato de gran superficie específica está bien humedecido por el monómero de ICP de acuerdo con los métodos de la presente memoria, de modo que, tras la polimerización del monómero, se crea una capa delgada y continua de ICP sin perjudicar la estructura de alta superficie específica del sustrato.

En una realización de fabricación específica, la polimerización del ICP se logra a través de un procedimiento químico adecuado para su ampliación en la industria. Específicamente, el material compuesto a base de polipirrol se obtiene por polimerización del pirrol en presencia de cloruro de hierro (III) sobre un sustrato de celulosa derivado del alga *Cladophora sp.* El material se dopa con iones cloruro y moldea en forma de hojas de papel. Otros ejemplos de producción se dan en los ejemplos 1, 4, 18, 19 y 21. Otra realización de fabricación específica emplea un material compuesto con un sustrato de geopolímero de acuerdo con la presente invención, tales como los basados en, por ejemplo, metacaolín o Halloysite. Normalmente se requieren etapas de producción adicionales, que incluyen una etapa de disolución de la fuente de aluminosilicato en, por ejemplo, una disolución de NaOH antes de introducir el monómero de ICP. En una realización de la presente invención, el monómero se añade preferiblemente después de disolver la fuente de aluminosilicato y de mezclar a fondo con la disolución de la fuente de aluminosilicato, después de lo cual se añade el agente oxidante. Alternativamente, el monómero de ICP y el agente oxidante se añaden en una etapa posterior durante la formación del geopolímero, dependiendo de la estructura deseada del producto final.

El material compuesto resultante se puede moldear en forma de hojas de papel que poseen una resistencia mecánica significativa y se pueden laminar, plegar, doblar, o retorcer sin perjudicar la integridad del material. En una realización, la capa de ICP es estable durante el almacenamiento y en una realización específica se puede usar repetidamente al tiempo que se conserva la funcionalidad de la capa cambiando, o bien el potencial redox de la capa o, alternativamente, el pH, o bien el potencial redox, de una disolución en contacto con la capa.

En general, los materiales compuestos se pueden emplear en diversos dispositivos y métodos en los que se desea una capa electroquímicamente controlada. El sustrato proporciona ventajosamente un sustrato continuo para la capa electroactiva conductora. Por lo tanto, la invención está dirigida además a dispositivos electroquímicos o eléctricos que comprenden al menos un componente formado por el material compuesto como se describe en la presente memoria, a un circuito electroquímico que comprende una capa electroquímicamente controlada formada por el material compuesto como se describe en la presente memoria, a un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende una batería o un supercondensador formado por el material compuesto como se describe en la presente memoria, a un actuador electromecánico que comprende una capa electroquímicamente controlada formada por el material compuesto como se describe en la presente memoria, y a los métodos que emplean cualquiera de los mismos. Numerosas realizaciones específicas de estos aspectos de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica a la vista de la presente divulgación. Los ejemplos no limitativos se describen en la presente memoria.

Por ejemplo, el material compuesto de la invención es útil en extracciones en fase sólida, membranas de intercambio iónico, técnicas de separación, aislamiento de isómeros ópticamente activos, purificación de aguas residuales, detectores y sensores de gas y humedad, dispositivos de diagnóstico, hemodiálisis, actuadores electromecánicos, baterías, condensadores, supercondensadores, actuadores, y sistemas de administración de medicamentos. El material compuesto es estable y conserva su funcionalidad electroquímica después de haber sido utilizado repetidamente, por ejemplo, en aplicaciones relacionadas con el almacenamiento de energía, tal como aplicaciones de batería y supercondensadores, y en extracción electroquímicamente controlada, intercambio iónico, separación de iones, intercalación de iones, y purificación. El material compuesto se puede utilizar como un material de electrodo en diversas aplicaciones de baterías y supercondensadores, incluidas las que comprenden completamente componentes no metálicos, en las que el peso ligero, la flexibilidad, la compactibilidad, y el respeto al medio ambiente del material compuesto son propiedades que lo hacen superior en comparación con otros materiales descritos en la técnica.

anterior. El material compuesto se puede emplear alternativamente en aplicaciones en las que es desechable y está diseñado para una sola etapa del procedimiento electroquímicamente controlado, por ejemplo, en diagnósticos y detección en los que el material compuesto captura una especie cargada y la detecta, en una configuración con modificadores redox diseñada para la liberación de iones o de ingredientes farmacéuticamente activos en una disolución o *in vivo*, en una batería primaria de bajo coste y ecológica (es decir, una batería no recargable), o para extraer un tipo de ion o varios tipos de iones de una disolución cuando la disolución está demasiado contaminada para permitir una limpieza completa posterior del material compuesto.

Los materiales compuestos permitirán, en ciertas realizaciones, la miniaturización de varios dispositivos. Es importante destacar que la alta superficie específica de los materiales compuestos de la invención proporciona la funcionalidad del dispositivo después de la miniaturización y mantiene una alta capacidad. Entre los ejemplos no limitativos se incluyen configuraciones miniaturizadas para extracción, intercambio iónico, intercalación iónica y separación, así como electrodos miniaturizados para almacenamiento de energía de alta capacidad de almacenamiento de carga, además de proporcionar electrodos que son livianos y respetuosos con el medio ambiente.

Simultáneamente, a medida que ha aumentado la necesidad de materiales miniaturizados con alta capacidad para extraer o almacenar especies cargadas, también ha aumentado la necesidad de materiales que se fabriquen fácilmente en grandes formatos. La presente invención, en ciertas realizaciones, satisface también esta demanda. Los ejemplos no limitativos de dichos dispositivos, en los cuales los presentes materiales compuestos son adecuados para su uso, comprenden dispositivos de almacenamiento de energía a gran escala que incluyen baterías y supercondensadores, así como sistemas de purificación de agua y actuadores. Los materiales de baterías de iones litio hasta ahora descritos en la técnica anterior, son típicamente difíciles y costosos de producir en grandes formatos. Los materiales compuestos de la presente invención se pueden integrar fácilmente en dispositivos de gran formato, incluidos aquellos para aplicaciones de almacenamiento de energía y dispositivos de extracción/purificación, típicamente a un coste relativamente bajo.

Las aplicaciones del material compuesto descritas en la presente memoria son numerosas y las que se enumeran a continuación no deben interpretarse en un sentido limitativo.

En una realización, el material compuesto comprende una matriz de celulosa de alta superficie específica y alta cristalinidad compuesta por nanofibras de celulosa entrelazadas revestidas con un polímero conductor, por ejemplo, PPy, de manera que se retenga la gran superficie específica y la estructura de poros finos de la matriz de celulosa. Un ejemplo de cómo lograr esta estructura se proporciona en el Ejemplo 1. Un requisito previo para lograr dicha estructura reside en la buena humectabilidad de las fibras con respecto al pirrol. Por lo tanto, esta estructura no se puede lograr fácilmente con sustratos que no tengan esta propiedad intrínseca. En el ejemplo descrito, el índice de cristalinidad del material que se usa para formar el sustrato continuo, por ejemplo, pero no se limita a, un polvo de celulosa de *Cladophora* o de celulosa de *Acetobacter xylinum*, debe ser preferiblemente de al menos 60 %, preferiblemente de al menos 70 %, más preferiblemente de al menos 80 %, incluso más preferiblemente de al menos 85 %, lo más preferible de al menos 90 %.

En algunas aplicaciones, es útil un material de sustrato de celulosa con una superficie específica muy alta (comparable a la de los adsorbentes industriales), es decir, superior a 10 m²/g, o, en una realización específica, superior a 50 m²/g. En algunas de estas aplicaciones, el sustrato también presenta preferiblemente una alta cristalinidad. Se cree que la alta cristalinidad de la celulosa nativa de origen algal y bacteriano es importante, ya que las fibras de celulosa son menos reactivas y pueden soportar tratamientos con ácidos fuertes. Esto último permite retener la nanoestructura fibrosa de la celulosa, incluso cuando se utiliza una etapa de hidrólisis ácida durante la purificación, que de otro modo produciría una reducción significativa de la longitud de la fibra y una marcada reducción del DP (grado de polimerización) de la celulosa normal producida por plantas naturales. El alto grado de cristalinidad de la celulosa es ventajoso, no sólo debido a la facilidad de purificación durante la fabricación mediante hidrólisis ácida, sino también por las diversas aplicaciones en las que es deseable una alta resistividad química del material compuesto. Por ejemplo, el material compuesto de ICP se puede usar en varias técnicas de separación en las que moléculas/iones valiosos se pueden extraer o separar cambiando, o bien el potencial redox de la película de ICP o, alternativamente, el pH, o bien el potencial redox de la disolución en contacto con la película. En algunas aplicaciones, por lo tanto, es deseable tener un sustrato de celulosa que pueda soportar cambios de pH dentro de un amplio intervalo de pH (por ejemplo, pH de 2 a 11), como se describió anteriormente.

Un polvo de celulosa con dicha alta cristalinidad puede, típicamente, ser extraído de la naturaleza, por ejemplo, tal como celulosa algal o bacteriana, y el grado de cristalinidad no se puede incrementar artificialmente en dicha medida tratando químicamente un material de celulosa de menor grado de orden. El índice de cristalinidad de la celulosa microcristalina normal derivada de plantas terrestres no excede generalmente el 82 %, según lo medido por XRD, mientras que el índice de cristalinidad de la celulosa de origen algal es típicamente superior al 90 %. Además, la superficie específica de la celulosa microcristalina típica es de apenas aproximadamente 1 m²/g. Se ha señalado que el polvo de celulosa de origen algal tiene valores de superficie específica que alcanzan hasta 95 m²/g. La gran superficie específica de la celulosa sirve ventajosamente como sustrato para la polimerización de PPy. Debido a la afinidad de los monómeros de Py por las nanofibras de celulosa, una capa homogénea e ininterrumpida de polímero reviste las fibras individuales y la gran superficie de la celulosa permanece prácticamente intacta, de acuerdo con el procedimiento de producción del material compuesto como se describe en la presente memoria. Los revestimientos

poliméricos relativamente delgados sobre un sustrato de gran superficie específica, a veces son más ventajosos que el revestimiento polimérico grueso sobre una superficie específica pequeña, debido a que la absorción y desorción de varias especies cargadas bajo control electroquímico, a menudo se controlan mediante transporte de masa. Por lo tanto, la difusión de iones (especialmente iones grandes) a menudo se limita a la capa más externa de polímero, mientras que la mayor parte de la película polimérica permanece inaccesible. La formación de una película polimérica delgada continua sobre una gran superficie específica produce un material con alta capacidad de absorción de iones. De hecho, la capacidad del material es tan alta que las muestras en miniatura (hojas de papel rectangulares de aproximadamente 8 mm x 5 mm x 1 mm de espesor y aproximadamente 10 mg en peso) se usan preferiblemente para caracterizar las propiedades electroquímicas de los materiales compuestos de la invención en configuraciones de laboratorio estándar, por ejemplo, en la medición de las propiedades de voltametría y cronoamperometría cíclicas, para evitar una situación en la que la corriente simplemente esté limitada por la resistencia de la disolución electrolítica.

De acuerdo con una realización de la presente invención, se prepara un material de intercambio catiónico oxidando el monómero de ICP, por ejemplo, pero sin limitarse a pirrol, usando una disolución de un agente oxidante, tal como, pero no limitado a, Fe (III), en el que un anión suficientemente grande, tal como, pero no limitado a, sulfonato de p-tolueno o sulfonato de poliestireno, está presente como el contraión (es decir, ion dopante). En este procedimiento, los grandes aniones se inmovilizan en la capa de ICP y la compensación de carga durante la oxidación y la reducción del ICP emplea cationes en lugar de aniones. Alternativamente, con el fin de obtener un material de intercambio catiónico (en lugar de aniónico), la electrodeposición de una capa adicional de ICP se puede llevar a cabo en el ICP formado inicialmente por la oxidación del monómero de ICP en presencia de un agente oxidante. En la etapa de electrodeposición, un anión grande tal como, pero no limitado a, sulfonato de p-tolueno, sulfonato de poliestireno o fosfomolibdato está presente en la disolución de electropolimerización. Esto hace que los aniones grandes queden atrapados dentro del ICP, por lo que los cationes deben extraerse y desorberse cuando el ICP se reduce y se oxida, respectivamente.

Una realización de la presente invención se refiere al uso del material compuesto como una membrana de intercambio iónico electroquímico. En una realización específica, el material compuesto se utiliza para separar sustancias aniónicas de medios líquidos al variar el potencial electroquímico del material compuesto. En otra realización específica, el material compuesto se utiliza como una membrana de intercambio iónico para la separación de especies catiónicas. Para esta aplicación, una capa adicional de ICP del material compuesto puede, por ejemplo, ser electropolimerizada en presencia de aniones grandes inmóviles tales como, pero no limitados a, sulfonato de p-tolueno o sulfonato de poliestireno. Los ejemplos no limitativos de dichos cationes para ser separados o intercambiados son Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} y Cd^{2+} . Una realización específica adicional de la presente invención se refiere a la desalinización de disoluciones que contienen sustancias biológicamente activas, tales como, pero no limitadas a, proteínas, antibióticos, u hormonas. En estas aplicaciones, dos o varios ICP con capacidad de intercambio de aniones y cationes, respectivamente, se pueden usar repetidamente para eliminar la sal de las disoluciones. Los ICP se producen, por ejemplo, según se describe en conjunto con los ejemplos 1, 2 y 6.

Una realización específica adicional de la presente invención se refiere al uso del material compuesto para la eliminación de ácidos/sales de productos alimenticios, por ejemplo, zumos de frutas naturales, suero de leche, o salsa de soja. En estas aplicaciones, dos o varios ICP con capacidad de intercambio aniónico y catiónico, respectivamente, se pueden usar repetidamente para eliminar la sal de las disoluciones. Los ICP se pueden producir según se describe, conjuntamente con los Ejemplos 1, 2 y 6.

Otra realización específica más de la invención descrita en la presente memoria, se refiere al uso del material compuesto para la eliminación de ácidos orgánicos del caldo de fermentación. En estas aplicaciones, se pueden usar ICP con capacidades de intercambio aniónico, producidos según se describe en conjunto con los ejemplos 1 y 2.

Otra realización específica de la invención descrita en la presente memoria, está dirigida específicamente a la separación directa electroquímicamente asistida de aminoácidos, péptidos y proteínas, que incluyen, pero no se limitan a, isómeros ópticamente activos. En esta aplicación, el material compuesto, que se puede producir según se describe en conjunto con los ejemplos 1, 2 o 6, se puede emplear como un electrodo de trabajo en una configuración de tres electrodos en una celda de flujo. El potencial del electrodo de trabajo se puede controlar con el fin de regular la interacción entre las especies a separar y el electrodo.

Una realización adicional de la invención descrita en la presente memoria, está dirigida a la separación de nucleótidos, ADN monocatenario, y/o ADN bicatenario. En esta aplicación, el material compuesto, que se produce, por ejemplo, según se describe en conjunto con los ejemplos 1, 2 o 6, se puede emplear como un electrodo de trabajo en una configuración de tres electrodos en una celda de flujo. El potencial del electrodo de trabajo se puede controlar con el fin de regular la interacción entre las especies a separar y el electrodo.

Una realización de la invención descrita en la presente memoria, se refiere al uso del material compuesto en diversos dispositivos de reconocimiento molecular. En esta aplicación, el material compuesto, inicialmente producido, por ejemplo, según se describe en conjunto con los ejemplos 1, 2 o 6, se puede someter a ciclos en una disolución que contiene una especie, por ejemplo, pero no se limita a, un anticuerpo o ADN, que puede ser absorbida por el material compuesto como resultado de un cambio en su estado redox. Las moléculas en la muestra se pueden unir específicamente a las especies incluidas en o sobre la superficie del material compuesto.

- Una realización específica se refiere a biosensores para diagnósticos médicos que utilizan reacciones antígeno-anticuerpo al dopar la película polimérica del material compuesto con entidades químicas que se pueden unir específicamente a cualquiera de los componentes. Una realización específica adicional se refiere a biosensores para controlar los niveles de azúcar en fluidos biológicos (sangre, orina) que utilizan películas poliméricas inmovilizadas con glucosa-oxidasa como la capa de ICP según la presente invención. En esta aplicación, la enzima (es decir, la glucosa oxidasa) se inmoviliza en el PPy para producir un sensor amperométrico de gran superficie específica basado en la oxidación de la glucosa cinéticamente controlada en donde la película de PPy actúa como un sustrato conductor. El sensor también puede incluir polímeros redox que facilitan la transferencia de electrones entre la enzima y la capa de PPy.
- Otra realización específica utiliza el cambio de las propiedades conductoras del material compuesto en presencia de humedad, gases o entidades orgánicas volátiles en varios dispositivos sensores de gas. En esta aplicación, el material compuesto inicialmente producido, por ejemplo, según se describe en conjunto con los ejemplos 1 o 2, se puede utilizar como un sensor basado en el cambio en la conductividad del material compuesto como resultado de su exposición a la humedad, gases o compuestos orgánicos volátiles que afectan la conductividad del material compuesto. La conductividad del material compuesto se obtiene midiendo la resistencia entre dos electrodos ambos en contacto con una capa del material compuesto.
- Una realización adicional implica el uso del material compuesto como un dispositivo de microextracción en fase sólida electroquímicamente controlado. En esta aplicación, el material compuesto inicialmente producido, por ejemplo, según se describe en conjunto con los ejemplos 1, 2 o 6, se utiliza como electrodo de trabajo en una configuración de tres electrodos para extraer aniones o cationes, luego de lo cual el electrodo se transfiere a una nueva disolución que contiene, por ejemplo, 0,1 M NaCl. Las especies extraídas se desorben luego al reducir u oxidar el material compuesto. El electrodo de trabajo con el material compuesto se puede conformar en una aguja o una celda de capa delgada en combinación con el contraelectrodo y el electrodo de referencia para permitir la extracción y desorción en pequeños volúmenes de disolución.
- Una realización de la invención descrita en la presente memoria, se refiere a un material de membrana de intercambio iónico electroquímicamente controlado para la hemodiálisis, es decir, la separación de productos residuales tóxicos solubles en agua del metabolismo humano en pacientes con insuficiencia renal crónica. El principio de la hemodiálisis emplea generalmente la difusión de los solutos presentes en la sangre a través de una membrana semipermeable. La eliminación del fluido se logra a través de ultrafiltración mediante la alteración de la presión hidrostática del compartimiento de dializado, y haciendo que el agua libre y algunos solutos disueltos se muevan a través de una membrana, a lo largo de un gradiente de presión creado. El procedimiento de diálisis es un proceso que requiere mucho tiempo y se suele realizar en hospitales. El material compuesto de acuerdo con la presente invención utilizado como un material de membrana de intercambio iónico actúa, no sólo como medio de ultrafiltración (debido a su gran superficie específica y, en ciertas realizaciones, estructura fibrosa), sino también como un intercambiador de iones electroquímicamente controlado. La combinación de este tipo de membrana con filtros semipermeables convencionalmente usados mejora la eficacia de la eliminación de desechos tóxicos de la sangre y también reduce el tiempo del procedimiento. En general, esto da lugar a la posibilidad de construir sistemas compactos de hemodiálisis instalados en el hogar para un uso diario corto.
- Otra realización de la presente invención se refiere al uso del material compuesto como un actuador electromecánico basado en el cambio de volumen del material resultante de la incorporación y eliminación de iones en el material. En esta aplicación, se utiliza un material compuesto preparado, por ejemplo, según se describe en los ejemplos 1, 2 o 6 que da lugar a un cambio en el volumen de un compartimento con un pequeño volumen, ejerciendo por ende presión sobre las paredes de este compartimento. Este dispositivo se puede usar, por ejemplo, como una válvula en sistemas de flujo miniaturizados o como un stent removible y electroquímicamente controlado para la expansión de una arteria.
- Una realización adicional de la invención descrita en la presente memoria, se refiere al uso del material compuesto como material de electrodo en dispositivos de almacenamiento de energía. Las baterías con forma de hoja de papel ofrecen varios beneficios en comparación con diseños de baterías más convencionales, ya que estos dispositivos son delgados, flexibles, mecánicamente robustos, ligeros, no metálicos, totalmente reciclables, y respetuosos con el medio ambiente. Los dispositivos de almacenamiento de energía con forma de papel tienen la ventaja de que se pueden integrar en productos nicho miniaturizados, tales como pantallas de tipo papel, envases inteligentes, textiles inteligentes o dispositivos médicos miniaturizados. Otra alternativa atractiva incluye la fabricación de dispositivos grandes, por ejemplo, como sistemas calefactores para el hogar, electrodomésticos portátiles a gran escala, etc., puesto que se pueden fabricar fácilmente electrodos con forma de papel de varios metros cuadrados de superficie de acuerdo con la presente invención. La baja capacidad específica y la corta vida útil de los electrodos convencionales durante la carga-descarga han impedido significativamente el uso de electrodos basados en PPy, como posibles electrodos para dispositivos de almacenamiento de energía en el pasado. Estos obstáculos se superan con la invención descrita en este documento, mediante la utilización de sustratos de superficie específica relativamente grande y, en realizaciones específicas, sustratos de celulosa, y revestimientos funcionales ininterrumpidos delgados y homogéneos con polímeros conductores. En comparación con muchos otros materiales de sustratos de gran superficie específica, la disponibilidad, la facilidad de procesamiento y el aumento de escala, así como la rentabilidad de los sustratos de celulosa, hacen que los compuestos de ICP con sustratos de celulosa, de acuerdo con varias

realizaciones de la presente invención, sean los materiales de elección para la fabricación de dispositivos de almacenamiento de energía ligeros, delgados y ecológicos.

El material de electrodo descrito en la presente memoria, es funcional en dispositivos de almacenamiento de energía en los que se puede usar ya sea como uno de los electrodos, o como ambos materiales de cátodo y ánodo. En los diseños más sencillos, la celda electroquímica única comprende dos piezas de material compuesto de ICP sumergidas en una disolución de electrolito. Alternativamente, los electrodos de ICP están separados por un gel de electrolito o un material de fase sólida permeable impregnado con una disolución de electrolito. En una realización específica, los electrodos de ICP están separados por una hoja de papel normal o papel de filtro impregnado con disolución de electrolito, por ejemplo, como se describe en el Ejemplo 23. Se pueden apilar varias celdas electroquímicas para aumentar la producción de energía, según se desee. En ciertas aplicaciones, los sistemas a base de agua se pueden usar preferiblemente para satisfacer los requisitos ambientales. En otras aplicaciones, se puede preferir los sistemas no basados en agua. Los ejemplos no limitativos de dichas aplicaciones son para uso en vehículos en climas extremadamente fríos (requisitos de no congelación) o calientes (requisitos de no ebullición), en aplicaciones espaciales, y en aplicaciones en las que se necesita un potencial de circuito abierto más grande que el disponible en un electrolito acuoso. También es posible emplear electrolitos no acuosos (por ejemplo, pero no se limitan a, carbonato de etilo y carbonato de dietilo) que contienen sales de litio (por ejemplo, pero no se limitan a, LiPF_6 o LiClO_4) en combinación con electrodos basados en capas de, por ejemplo, pero no se limitan a, metales u óxidos metálicos (por ejemplo, pero no se limitan a, Ag, SnO_2 , Sb_2O_3) aplicadas sobre el material compuesto.

Una realización de la presente invención se refiere al uso del material compuesto como electrodos en una batería basada en apilamientos de una pluralidad de pares de electrodos de material compuesto. El material compuesto se puede preparar, por ejemplo, según se describe en el ejemplo 1, 2 o 6 y el electrolito usado en la batería puede ser acuoso o no acuoso, que contiene, por ejemplo, pero no se limita a, NaCl , NaNO_3 , LiPF_6 o LiClO_4 .

Una realización de la presente invención se refiere al uso del material compuesto en electrodos en una batería con electrodos que comprenden materiales compuestos basados en dos polímeros conductores diferentes. Un ejemplo no limitativo es usar un sustrato de celulosa de *Cladophora* funcionalizado con PPy como un electrodo y el mismo material de sustrato funcionalizado con polianilina como el otro electrodo. Otro ejemplo, es usar un sustrato de celulosa microfibrilada funcionalizado con PPy como un electrodo y el mismo sustrato funcionalizado con polianilina como el otro electrodo.

Una realización de la presente invención se refiere al uso del material compuesto como electrodos en una batería que comprende dos electrodos de material compuesto, uno de los cuales ha sido electroquímicamente revestido con una capa de metal. Los ejemplos no limitativos de metales a utilizar son plata, cobre, estaño y antimonio.

Una realización de la presente invención se refiere al uso del material compuesto como electrodos en una batería de ion litio. El material compuesto se puede usar como uno o ambos electrodos, o puede constituir una parte de uno o ambos electrodos. Para optimizar el material compuesto para el ciclo de los iones Li^+ , la electropolimerización de una capa adicional de PPy se puede llevar a cabo en presencia de un anión inmóvil de gran tamaño, tal como, pero no se limita a, sulfonato de p-tolueno, sulfonato de poliestireno y fosfomolibdato. Se usa un electrolito no acuoso (basado en, por ejemplo, pero no se limita a, carbonato de etilo y carbonato de dietilo, y sales de litio, por ejemplo, pero no se limitan a LiPF_6 o LiClO_4).

Una realización de la presente invención se refiere al uso de un material compuesto basado en un baño de polipirrol, aplicado sobre un sustrato de polipropileno de superficie específica elevada. Un ejemplo no limitativo de un uso de dicho compuesto es como un electrodo para la extracción de aniones de disoluciones.

En todas las aplicaciones de almacenamiento de energía y batería descritas anteriormente, el material compuesto de acuerdo con la presente invención se puede usar como un electrodo o como ambos electrodos. El material compuesto también puede ser parte de uno o de ambos electrodos.

El material compuesto descrito en la presente memoria puede contener cualquier material o combinación de materiales, que no afecten de manera adversa las propiedades del material compuesto en la aplicación para la cual está diseñado. El material compuesto se puede integrar como parte de un sistema que contiene capas o estructuras adicionales, o el material compuesto puede constituir el elemento activo completo en una aplicación.

Ejemplo 1

En este ejemplo, se dispersaron 200 mg de polvo de celulosa de alga *Cladophora sp.* en 50 ml de agua utilizando un tratamiento ultrasónico de alta energía (VibraCell 750W, Sonics, EE. UU.) durante 8 minutos y la dispersión se recogió en un papel de filtro. Se introdujeron 3 ml de pirrol en un matraz volumétrico y el volumen total se llevó a 100 ml. La torta de celulosa recogida se mezcló con una disolución de pirrol y se dispersó usando el ultrasonizador durante 1 minuto. La dispersión se dejó reposar durante 30 minutos y luego se recogió en papel de filtro. Se disolvieron 8 g de FeCl_3 en 100 g de agua y se pasaron a través de la torta de filtro para inducir la polimerización. Se formó una torta porosa esponjosa. Se pasaron 100 ml de HCl 0,1 M a través de la torta como dopante. El producto se lavó a fondo con agua y se secó en hojas de papel. Un material de celulosa de referencia producido de acuerdo con la descripción anterior, excluyendo la etapa de revestimiento con monómero Py, tiene una superficie específica de $74 \text{ m}^2/\text{g}$.

En la Figura 1 se muestra una hoja de la muestra preparada. El material posee una resistencia mecánica significativa, ya que se puede doblar, retorcer, o laminar sin perjudicar su integridad intrínseca. Se tomaron micrografías electrónicas de barrido con un microscopio Leo Gemini 1550 FEG SEM, Reino Unido. Las muestras se montaron en trozos de aluminio utilizando una cinta adhesiva de doble cara y se rociaron con Au-Pt antes de la microscopía. En la Figura 2 se muestra una micrografía de la muestra. Se observan claramente las fibras finas, de 10-20 μm de anchura. Las fibras están entrelazadas y forman una red de poros 3-D. No se ven islas de PPy como se señaló anteriormente (Johnston et al, *Synthetic Metals*, 153:65-68 (2005)) y el revestimiento en la superficie de la fibra es ininterrumpido. La micrografía SEM sugiere una porosidad significativa y que el revestimiento de PPy no afectó la red de poros finos. La Figura 3 representa la imagen de microscopía electrónica de transmisión del material compuesto de ICP. Se observa claramente la fibra de celulosa en el centro del material compuesto revestido con una capa continua e ininterrumpida de PPy. De esta imagen se desprende que el espesor del revestimiento de PPy es de aproximadamente 50 nm. La Figura 4 muestra el perfil de DRX del material de celulosa de sustrato. Los picos estrechos y bien definidos sugieren un alto grado de organización estructural y se estima que el índice de cristalinidad es del 92 %.

Las isoterma de adsorción y desorción de gas nitrógeno se obtuvieron con ASAP 2020, Micromeritics, EE. UU. La superficie específica se midió de acuerdo con el método BET y la porosidad de la muestra se evaluó utilizando el método BJH. La isoterma de adsorción, mostrada en la Figura 5A, es una curva típica de tipo II. La superficie específica medida fue de 56,56 m^2/g y el volumen total de poros fue de 0,1757 cm^3/g (volumen de adsorción de un solo punto de poros menor que 1372,8 Å con $p/p_0 = 0,9857$). Un material de celulosa de referencia producido de acuerdo con la descripción anterior, excluyendo la etapa de revestimiento con monómero Py, tiene una superficie específica de 74 m^2/g . En la Figura 5B, los resultados de desorción de BJH también se representan como el derivado del volumen de poro frente al tamaño de poro. Del gráfico se desprende que la mayoría de los poros están en el intervalo entre 200 y 600 Å. Los resultados del análisis de adsorción de gas concuerdan con las imágenes de SEM que muestran que la superficie específica elevada y el volumen de poro no se deterioraron después de la polimerización del pirrol sobre las fibras de celulosa.

En experimentos de incorporación de iones, se mostró que una gran superficie específica de la película de PPy es crucial para la funcionalidad y, en particular, para obtener una alta capacidad de absorción de iones de la película. Mientras que los iones más pequeños pueden exhibir suficiente movilidad para penetrar en la masa de polímero, la absorción de grandes especies ionizadas se limita a la capa más externa del polímero adyacente a la interfaz líquida. Por lo tanto, tener películas poliméricas gruesas para aumentar la capacidad de absorción es a menudo injustificado. Esto es especialmente cierto para los iones grandes que son capaces de entrar solo distancias cortas en la masa de la película polimérica. Por lo tanto, las películas poliméricas relativamente delgadas distribuidas en una gran superficie específica como en los materiales compuestos de la presente invención son preferibles para mejorar la eficacia y la capacidad de absorción específica.

Los experimentos de voltametría cíclica se realizaron utilizando el material compuesto de PPy-celulosa de *Cladophora* como electrodo de trabajo en una configuración de tres electrodos, con un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de tipo Ag/AgCl. Los experimentos emplearon una gama de disoluciones que contenían iones en diversas concentraciones. Los experimentos que utilizaron una disolución saturada de NaCl como electrolito y llevados a cabo a diferentes velocidades de barrido de voltaje se muestran en las figuras 6A-6D. Los picos de oxidación y reducción se ven claramente en los gráficos, aunque se expresan más claramente a una velocidad de barrido más lenta. Con el fin de obtener voltamogramas cíclicos, se usó NaCl saturado y se miniaturizó el tamaño de la muestra. De lo contrario, la corriente sería controlada por la resistencia de la disolución de electrolito. Esto último indica que la cantidad de polímero en el material compuesto es grande y que la conductividad de la muestra es alta.

Con el fin de probar la funcionalidad del material compuesto a lo largo de varios ciclos de oxidación y reducción ($n = 60$), se realizaron experimentos de cronamperometría en una configuración de celda electroquímica idéntica a la utilizada en los experimentos de voltametría cíclica. Los resultados se resumen en la Figura 7. En primer lugar, se redujo el material aplicando un potencial de $-0,5 \text{ V}$, lo que da como resultado la desorción de iones Cl^- de la película polimérica. Luego, se aplicó un potencial de $+0,7 \text{ V}$ para oxidar la película. Durante esta etapa, los iones Cl^- se vuelven a introducir en la película para mantener la electroneutralidad dentro de la película. Del gráfico se desprende claramente, que la película mantiene en gran medida su capacidad de absorber y reabsorber iones durante un período de 60 ciclos que corresponde a casi 10 horas. Este experimento y experimentos similares realizados en otras disoluciones salinas indican que los materiales compuestos de PPy-celulosa de *Cladophora* se pueden usar repetidamente. Esta es una característica importante para la aplicabilidad industrial.

Ejemplo 2

Se produjo un material compuesto de PPy/celulosa de *Cladophora* de acuerdo con la descripción general del Ejemplo 1, excepto que se empleó ácido fosfomolibdico como oxidante durante la polimerización, en lugar del cloruro de hierro (III) utilizado en el Ejemplo 1. Se usó la misma receta que se describe en el Ejemplo 1 para preparar el material, pero en lugar de 8 g de cloruro de hierro (III), se usaron 34 g de fosfomolibdato. Esto se hizo con el fin de crear huecos más grandes en el material compuesto después de la reducción electroquímica para permitir que la película absorba los aniones más grandes al oxidarse en un líquido que contiene iones. La Figura 8 muestra los voltamogramas cíclicos obtenidos con el material compuesto de PPy/celulosa de *Cladophora* dopado con fosfomolibdato a una velocidad de barrido de 5 mV/s, en una disolución de sulfonato de p-tolueno de sodio 2,0 M (un modelo de anión de gran tamaño).

a temperatura ambiente. Los voltamogramas demuestran que los aniones grandes (con un tamaño comparable al de un aminoácido típico) se pueden absorber y expulsar reversiblemente del material compuesto. El tamaño macroscópico del material compuesto utilizado en esta medición particular fue de 10 mm × 4 mm × 1 mm. Se utilizó una configuración de tres electrodos con un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de tipo Ag/AgCl. Se da el potencial mostrado frente al electrodo de referencia de tipo Ag/AgCl.

Ejemplo 3

Se utiliza un material compuesto de ICP a base de celulosa de alta capacidad producido como en el Ejemplo 1 para extraer aniones, a saber, cloruro o sulfonato de p-tolueno de la disolución. El ICP actúa como un electrodo de trabajo, mientras que se utiliza un alambre de platino como contraelectrodo y se usa Ag/AgCl como referencia. Se lamina y se pone en contacto adecuadamente una hoja de material compuesto de ICP de aproximadamente 1 g. Antes de la separación, la película se reduce aplicando un potencial negativo de -0,8 V durante 15 min. El material compuesto de ICP de alta capacidad se sumerge en un vaso de precipitados que contiene 250 ml de disolución de la que se extraerán los iones. Al sumergirlo en una disolución, se aplica un potencial de +0,7 V durante 15 min. Luego, la configuración de tres electrodos se retira del vaso de precipitados que contiene la disolución de la muestra y se sumerge en una disolución de cloruro de sodio 1,0 M. A continuación, se aplica un potencial de -0,8 V durante 15 minutos para liberar los iones absorbidos. Una vez finalizada esta etapa de reducción, la configuración de tres electrodos se vuelve a sumergir en la disolución de muestra y se reutiliza. La Figura 9 muestra la cantidad de iones cloruro absorbidos en función de la concentración de cloruro de sodio en la disolución de electrolito. La cantidad de iones de cloruro absorbidos es mayor a concentraciones más altas del electrolito.

Se realizó un conjunto similar de experimentos para extraer los iones de sulfonato de p-tolueno (aniones orgánicos relativamente grandes) de la disolución utilizando el material compuesto de ICP producido por polimerización de pirrol con cloruro de hierro (III) como se describió anteriormente. La eficacia de la extracción se verificó de forma independiente mediante un análisis de elementos químicos (contenido de azufre) antes y después de la extracción, aplicando un potencial positivo de 0,9 V durante 300 segundos. Además, la eficacia de la liberación se verificó mediante un análisis de elementos químicos independientes (contenido de azufre) luego de la desorción electroquímicamente controlada aplicando un potencial de -0,8V durante 300 segundos. Los resultados, como se resumen en la Tabla 2, indican que la muestra de referencia, que nunca estuvo en contacto con la sal de sodio del ácido p-toluensulfónico, está exenta de elemento de azufre. La muestra que fue oxidada en presencia de los iones de sulfonato de p-tolueno contiene cantidades significativas de elemento de azufre (tan alto como 6,1 % en peso de compuesto). Tras la desorción de los iones de sulfonato de p-tolueno del material compuesto de ICP por reducción electroquímica, el contenido de azufre de la muestra se reduce hasta aproximadamente el 1,6 % en peso de material compuesto.

Tabla 2. Análisis de elementos químicos del sulfonato de p-tolueno en el material compuesto de ICP posterior a la extracción y desorción electroquímica.

Muestra	Contenido de azufre, % en peso
Referencia	< 0,05
Oxidado en sulfonato de p-tolueno	6,1
Reducido en sulfonato de p-tolueno	1,6

Ejemplo 4

Se utiliza un material compuesto de ICP de celulosa microfibrilada como un material de electrodo para la extracción de sustancias aniónicas. La celulosa microfibrilada se obtiene a partir de pulpa batida de fibras de celulosa nativas largas. Las fibras de celulosa en la masa de pulpa se activaron y dispersaron utilizando un homogeneizador de alta presión para obtener una dispersión opaca de alto contenido de humedad (85% en peso). A 50 ml de la dispersión producida, se agregan 3 ml de monómero de Py diluido en 20 ml de agua y se mezclan a fondo. La mezcla se recoge en un filtro de papel. Se disuelven 8 g de cloruro de hierro (III) en 100 ml de agua y luego se pasa por la masa dispersada recogida en el filtro para inducir la polimerización. La masa residual se lava luego a fondo y se seca a temperatura ambiente para obtener una hoja porosa similar al papel. La superficie específica BET de la lámina producida fue de 15 m²/g. Un material de celulosa de referencia producido de acuerdo con la descripción anterior, excluyendo la etapa de revestimiento con monómero de Py, tiene una superficie específica de 19 m²/g. El material compuesto es útil para la extracción discontinua de sustancias aniónicas.

Ejemplo 5

Se utiliza un material compuesto de ICP a base de celulosa de alta capacidad como el producido en el Ejemplo 1 para extraer sulfonato p-tolueno de una disolución fluida. El ICP actúa como un electrodo de trabajo, mientras que un alambre de platino se usa como contraelectrodo y se usa Ag/AgCl como referencia. Se lamina y se coloca adecuadamente una lámina de compuesto de ICP de aproximadamente 1 g en la disolución fluida. Antes de la separación, la película se reduce al aplicar un potencial de $-0,8$ V durante 15 minutos en una disolución tampón fosfato (PBS). Luego, se hace pasar una disolución de sulfonato de p-tolueno sódico 1,0 M por el electrodo de trabajo de ICP a un caudal de 0,1 ml/s. Se aplica un potencial de $+0,7$ V durante 5 min. Posteriormente, la disolución de PBS de nueva aportación se hace pasar por el material del electrodo de ICP a un caudal de 0,05 ml/s. Se aplica un potencial de $-0,8$ V durante 10 minutos para liberar sulfonato de p-tolueno en la disolución de PBS. Después de la desorción de sulfonato p-tolueno en PBS, una nueva parte de la disolución de partida de sulfonato de p-tolueno se hace pasar por el electrodo de ICP para reabsorber los aniones. Por lo tanto, el electrodo de ICP se usa repetidamente para extraer y desorber el sulfonato de p-tolueno en PBS. Después de 33 ciclos de extracción y liberación repetidas, la concentración de sulfonato de p-tolueno en la disolución de PBS fue de 0,1 mmol/ml. El uso del sistema de flujo descrito facilita significativamente el procedimiento de extracción y, en principio, se puede utilizar para extraer sustancias orgánicas aniónicas valiosas.

Ejemplo 6

Se produce un material compuesto de ICP a base de celulosa de alta capacidad como en el Ejemplo 1. El material compuesto se usa luego como electrodo de trabajo sumergiéndolo en 100 ml de una disolución que contiene 0,1 M de monómero Py y 0,1 M de sulfonato de poliestireno (Mw 70.000, Aldrich). Se usó un electrodo de tipo Ag/AgCl como referencia y se usó un alambre de Pt como contraelectrodo. El potencial varió entre $-1,0$ y $+1,0$ V durante diez barridos utilizando una velocidad de barrido de 10 mV/s para inducir la electropolimerización de PPy y la inmovilización de sulfonato de poliestireno en la matriz de PPy resultante. Como resultado, se obtuvo una membrana de intercambio catiónico que se usó para extraer Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , y Ba^{2+} de muestras acuosas. Se observó que el espesor de la película de PPy aumentó con el número de ciclos utilizados durante la electropolimerización y fue de aproximadamente 80 nm según se verificó con TEM. La superficie específica del material compuesto dopado con sulfonato de poliestireno fue menor que la de un material de celulosa de referencia ($48 \text{ m}^2/\text{g}$ frente a $74 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente).

Ejemplo 7

Se construyó un arreglo de dos electrodos combinando un electrodo de ICP de intercambio aniónico como se describe en el Ejemplo 1 con un electrodo de ICP de intercambio catiónico descrito en el Ejemplo 6. Se conectan adecuadamente 0,5 g de electrodos ICP como electrodos de trabajo para el intercambio iónico electroquímico. Los materiales compuestos de intercambio aniónico y catiónico se colocan en este caso en serie en la disolución fluida y cada electrodo de trabajo de material compuesto se asocia con un contraelectrodo y un electrodo de referencia para permitir el control potencioestático individual de las cargas de los materiales compuestos. La configuración se usa luego para reducir el contenido de sal procedente de una disolución de cloruro de sodio 0,4 M que tiene una conductividad inicial de 40 mS/cm. Se utiliza un electrodo de tipo Ag/AgCl como referencia y el alambre de Pt se utiliza como contraelectrodo en combinación con cada electrodo de ICP. Mediante la aplicación simultánea exitosa de un potencial de $-0,8$ V durante 10 min, seguido de un potencial de $+0,7$ V durante 10 min al electrodo de ICP de intercambio aniónico, y un potencial de $+0,7$ V durante 10 min, seguido de un potencial de $-0,8$ V durante 10 minutos al electrodo de ICP de intercambio catiónico, la conductividad de la disolución salina se reduce en un 50 % después de 15 ciclos.

Ejemplo 8

Se utiliza un material compuesto de ICP a base de celulosa de alta capacidad, producido con ácido fosfomolibdico como agente oxidante como en el Ejemplo 2, como un dispositivo de fase sólida electroquímicamente controlado para extracción discontinua en donde el material compuesto se sumerge directamente en una disolución para extraer un oligopéptido aniónico compuesto por 4 residuos de ácido glutámico (disolución 0,5 M en PBS). El ICP actúa como un electrodo de trabajo, mientras que un alambre de platino se usa como contraelectrodo y un electrodo de tipo Ag/AgCl como el electrodo de referencia. Se lamina y se pone en contacto adecuadamente una lámina de material compuesto de ICP de aproximadamente 1 g. Antes de la separación, el material se reduce al aplicar un potencial de $-0,8$ V durante 15 min. El material compuesto de ICP de alta capacidad se sumerge en un vaso de precipitados que contiene 250 ml de disolución de la que se extrae el oligopéptido. Al sumergirlo en una disolución, se aplica un potencial de $+0,7$ V durante 15 min. Luego, la configuración de tres electrodos se retira del vaso que contiene el medio de PBS y se sumerge en una disolución de cloruro de sodio 1,0 M. Se aplica un potencial de $-0,8$ V durante 15 minutos para liberar el oligopéptido absorbido. Una vez finalizada esta etapa de reducción, la configuración de tres electrodos se vuelve a sumergir en la disolución de PBS y se reutiliza. Por lo tanto, el electrodo de trabajo se utilizó repetidamente para extraer y transferir el oligopéptido de un medio a otro. Después de 15 ciclos, la concentración de oligopéptido en la disolución de cloruro de sodio fue de 0,02 mmol/ml. Este experimento en particular está diseñado para demostrar las posibilidades de extracción discontinua de varios aminoácidos negativamente cargados (incluidos los enantiómeros) y proteínas.

Ejemplo 9

En la siguiente configuración, se utiliza un material compuesto de ICP a base de celulosa de alta capacidad, preparado en presencia de un gran anión como se describe en el Ejemplo 6, para la extracción discontinua en donde el material compuesto se sumerge directamente en una disolución para extraer un péptido catiónico de un medio bacteriano. El ICP actúa como un electrodo de trabajo, mientras que un alambre de platino se usa como contraelectrodo y un electrodo de tipo Ag/AgCl como el electrodo de referencia. Se lamina y se pone en contacto adecuadamente una lámina de material compuesto de ICP de aproximadamente 1 g. Antes de la separación, la película se oxida aplicando un potencial de +0,7 V durante 15 min. El material compuesto de ICP de alta capacidad se sumerge en un vaso de precipitados que contiene 250 ml de disolución de la que se extrae el péptido. Al sumergirlo en una disolución, se aplica un potencial de -0,8 V durante 15 min. Luego, la configuración de tres electrodos se retira del vaso de precipitados que contiene el medio bacteriano y se sumerge en una disolución de cloruro de sodio de 1,0 M. Se aplica un potencial de +0,7 V durante 15 minutos para liberar el péptido absorbido. Una vez finalizada esta etapa de oxidación, la configuración de tres electrodos se vuelve a sumergir en el medio bacteriano y se reutiliza. Por lo tanto, el electrodo de trabajo se utiliza repetidamente para extraer el péptido. Este experimento particular está diseñado para la extracción discontinua de varios aminoácidos positivamente cargados, incluidos los enantiómeros, y las proteínas.

Ejemplo 10

Se utiliza un material compuesto de ICP basado en celulosa de alta capacidad, preparado como se describe en el Ejemplo 1 o el Ejemplo 6, respectivamente, para la extracción de aniones (o cationes) de aguas residuales según los procedimientos descritos en el Ejemplo 3 (o 6). El material compuesto intercambiador aniónico (o catiónico) se introduce en el agua residual y se aplica un potencial de -0,8 (o +0,7) V durante 15 minutos antes de la etapa de extracción, durante la cual se aplica un potencial de +0,7 (o -0,8) V durante 15 minutos. Después de la extracción, los iones extraídos se pueden liberar en una disolución que contiene 1,0 M de NaCl reduciendo (u oxidando) el material compuesto a un potencial de -0,8 (o +0,7) V durante 15 minutos, o bien el material compuesto simplemente se puede descartar y quemar en un incinerador. A continuación, se hacen nuevas extracciones con nuevos compuestos análogos. Este experimento particular está diseñado para demostrar, que el material compuesto de la presente invención se puede utilizar para eliminar de manera económica en una sola etapa los iones de disoluciones muy complejas como el agua residual.

Ejemplo 11

Se utilizan dos materiales compuestos de ICP basados en celulosa de alta capacidad dopados con un anión móvil y un anión inmóvil de gran tamaño (como se describe en el Ejemplo 10), respectivamente, para la extracción de ambos aniones y cationes de aguas residuales, según el procedimiento descrito en Ejemplo 10. En este caso, los materiales compuestos que intercambian aniones y cationes se colocan en serie en la disolución fluida (como se describe en el Ejemplo 7) y cada electrodo de trabajo de material compuesto está asociado a un contraelectrodo y un electrodo de referencia para permitir el control individual de la carga de materiales compuestos. El dispositivo se utilizó para eliminar simultáneamente aniones y cationes contaminantes de las aguas residuales. En analogía con el Ejemplo 10, los materiales compuestos se desecharon después de la finalización del procedimiento de extracción.

Ejemplo 12

Este ejemplo muestra el uso de un material compuesto de ICP de alta superficie específica como un sensor de humedad. Se emplea una tira estrecha del material compuesto descrito en el Ejemplo 1. Las dimensiones típicas de la tira son 2 cm de longitud, 0,5 cm de anchura y 0,1 cm de espesor. La tira se fija entre dos electrodos de metal y se pega con un pegamento conductor plateado para asegurar un contacto estrecho. Se hace pasar una corriente a través de la tira y se monitorea continuamente la resistencia. Cuando se expone a un ambiente con humedad relativa variable, la resistencia de la tira cambia en consecuencia y se registran estos cambios. La resistencia de la muestra se mide utilizando un analizador de dispositivos semiconductores (B1500A, Agilent Technologies, EE. UU.). Los resultados se resumen en la Figura 10. Las muestras de PPy/celulosa se secan en un desecador sobre P₂O₅ durante un período de 10 días antes del análisis. Las muestras se transfieren a otro desecador con humedad relativa controlada y se almacenan durante al menos 4 días. La humedad relativa se controla mediante el uso de disoluciones salinas saturadas de LiCl, K₂CO₃, NaI y NaCl que dan como resultado humedades relativas de 11, 37, 54, y 75 %, respectivamente. La Figura 10 ilustra una curva de barrido IV típica para una muestra de material compuesto seca que indica que las resistencias de las muestras secas se pueden obtener según la ley de Ohm. Si bien la resistencia de una pieza de lámina de celulosa de *Cladophora* de dimensiones similares es del orden de MOhm, queda claro en este gráfico que, como resultado de la polimerización del pirrol en las fibras de celulosa, la conductividad de la celulosa de *Cladophora* ha mejorado casi 10⁶ veces. En la Figura 11, se presenta la resistencia del material compuesto de PPy/celulosa en función de la humedad relativa (HR). Se puede concluir del gráfico que la resistencia de los materiales compuestos de PPy/celulosa disminuye a medida que aumenta la HR, lo que muestra una propiedad que puede ser útil en aplicaciones de sensores de humedad.

Ejemplo 13

Un material compuesto de ICP basado en celulosa de alta capacidad dopado con un anión móvil o un anión inmóvil de gran tamaño (como se describe en los Ejemplos 1, 2, 6 y 10) se utiliza como material de fase estacionaria en la cromatografía de intercambio iónico electroquímicamente controlado para la separación de aniones, cationes y compuestos polares en una disolución fluida. El ICP actúa como un electrodo de trabajo, mientras que se usa un alambre de platino como contraelectrodo y se usa Ag/AgCl como electrodo de referencia. El material compuesto de ICP se pone en contacto y se introduce adecuadamente en la disolución fluida. Durante la separación, el potencial del ICP se controla mediante la aplicación de un potencial constante, pulsos potenciales u otro tipo de programa de potencial para controlar la carga del polímero. Esto permite una separación de especies en la disolución fluida en función de sus diferentes interacciones con el material compuesto. La configuración se utilizó con éxito para la separación de un conjunto de aminoácidos y péptidos.

Ejemplo 14

Un material compuesto de ICP dopado, o bien con un anión móvil, o bien con un anión de gran tamaño (como se describe en los Ejemplos 1, 2, 6 y 10) se usa para la administración controlada por redox de fármacos aniónicos y catiónicos, respectivamente. Estos últimos fármacos se absorben primero dentro del material compuesto durante la oxidación o reducción del material compuesto en una disolución que contiene los fármacos. Luego, los fármacos son liberados del material compuesto en condiciones de circuito abierto como resultado de una lenta reducción u oxidación del material compuesto, debido a la presencia de un agente oxidante o reductor en la disolución en contacto con el material compuesto, o un cambio en el potencial redox de la disolución en contacto con el material compuesto. La liberación también se puede lograr utilizando un potencial controlado o una configuración de corriente en la que el material compuesto actúa como electrodo de trabajo. El enfoque se utilizó con éxito para el suministro controlado por redox de aminoácidos y péptidos en disoluciones tampón fosfato (PBS) mediante el control del potencial redox de la disolución mediante la introducción de diferentes concentraciones de Fe (II) y Fe (III) en la disolución.

Ejemplo 15

Se usa un material compuesto de ICP según se describe en el Ejemplo 1 como un electrodo en una batería. Se sumergieron dos piezas idénticas del material compuesto de ICP en un vaso de precipitados que contenía cloruro de sodio 2,0 M. La Figura 12 muestra la capacidad de carga del electrodo de ICP del material compuesto en función de la velocidad de barrido obtenida a partir de los resultados de voltametría cíclica. Como se ve en las figuras 6A-6D, los voltamogramas cíclicos no tienen una forma rectangular que es típica de los condensadores de doble capa. En cambio, se observan picos durante los barridos anódicos y catódicos que indican claramente un comportamiento pseudocondensador. Anteriormente, se han indicado electrodos de ICP con voltamogramas cíclicos rectangulares. Lo último no es sorprendente, ya que estos electrodos tienen una capa muy gruesa de ICP (típicamente de varios cientos de micrómetros), lo que explica el comportamiento condensador ideal de doble capa. La respuesta del material compuesto de ICP descrito en la presente memoria es diferente a la de los materiales descritos anteriormente, ya que la carga eléctrica se almacena principalmente como resultado de los procesos Faradaicos debido al revestimiento delgado (de sólo 50 nm) distribuido sobre una elevada superficie específica microscópica. Como se ve en la Figura 12, se observaron capacidades de carga de aproximadamente 500 C/g correspondientes a una capacidad de carga específica de 139 mAh/g, respectivamente. La capacidad de carga específica obtenida corresponde al peso total del material compuesto de ICP, mientras que la mayoría de los valores de capacidad de carga en la bibliografía se calculan sólo por peso del revestimiento funcional (que es una pequeña fracción del peso total). En comparación con los valores de la bibliografía, la capacidad en comparación con el peso total del electrodo es, por lo tanto, notablemente mayor para los materiales compuestos descritos en la presente memoria. Como se mencionó anteriormente, se puede obtener una celda electroquímica poniendo en contacto simplemente dos piezas idénticas de material compuesto de ICP similar al papel sumergidas en una disolución electrolítica adecuada. La diferencia de potencial entre los electrodos se obtiene debido a las diferencias en los estados redox de cada uno de los electrodos responsables de la transferencia de carga. La Figura 13 muestra un experimento de carga y descarga galvanostático para dicho sencillo sistema de dos electrodos obtenido a una corriente aplicada constante de 1 mA para intervalos de carga y descarga de 100 s. Tras el cambio brusco inicial al comienzo (atribuido a la caída de iR), la curva de carga-descarga es lineal. Se calculó una capacidad eléctrica de 120 F/g para esta configuración experimental particular al excluir la contribución de la caída de iR . El tiempo de vida útil prolongado es un requisito previo para el uso exitoso de baterías y supercondensadores. La Figura 14 muestra los resultados de la voltametría cíclica antes y después de los experimentos de carga-descarga a largo plazo, en los que el ciclo de carga-descarga se repitió 1.000 veces, lo que corresponde a 28 horas de uso ininterrumpido. Como se ve en este gráfico, la electroactividad del material de electrodo se mantuvo prácticamente sin cambios a pesar del uso continuo durante 1.000 ciclos, después de lo cual se detuvo el experimento. El voltaje de circuito abierto (OCV) del sistema se midió sumergiendo dos electrodos de ICP de material compuesto de 10 mg en peso en una disolución de cloruro de sodio 2,0 M. El ánodo estaba en el estado oxidado (como se produjo al aplicar un potencial de +1,0 V durante 300 s) y el cátodo estaba en el estado reducido (como se produjo al aplicar un potencial de -1 V durante 300 s). Se encontró que el OCV en el experimento anterior fue de 0,79 V.

Ejemplo 16

Un material compuesto de ICP como en el Ejemplo 4 es útil en dispositivos de almacenamiento de energía. Los apilamientos de pares de electrodos de material compuesto de ICP, separados por un electrolito, proporcionan un dispositivo de almacenamiento de energía. En esta realización, se produjeron apilamientos de pares de electrodos de material compuesto de ICP, separados por un gel de alcohol polivinílico que contenía cloruro de sodio 2,0 M entre los electrodos como el electrolito. La tensión de salida del circuito abierto y la producción de energía se ajustaron mediante el número de pares y la superficie específica de los electrodos de ICP utilizados. Para un apilamiento compuesto por diez pares de electrodos de material compuesto de ICP, se encontró que la tensión de salida del circuito abierto fue de 6,5 V.

Ejemplo 17

Dos materiales compuestos de ICP con diferentes potenciales redox, uno basado en polipirrol como polímero conductor y uno basado en polianilina como polímero conductor, se utilizaron como los dos electrodos en una batería. Los dos electrodos se separaron mediante una hoja aislante de celulosa no revestida impregnada con un electrolito que contenía cloruro de sodio 2M. Se obtuvo que el voltaje de circuito abierto de la batería fue de 0,8 V.

Ejemplo 18

Se revistió un material compuesto de ICP con una capa de plata de 100 nm de espesor usando un procedimiento de electrodeposición a corriente constante en una disolución de AgNO_3 0,1 M. El material compuesto modificado en su superficie resultante se combinó con otro material compuesto no modificado en una batería en la que los electrodos se separaron mediante una hoja aislante de celulosa no revestida impregnada con un electrolito que contenía cloruro sódico 2M. Se obtuvo que el voltaje de circuito abierto de esta batería fue de 1,0 V.

Ejemplo 19

Un material compuesto de ICP se modificó electroquímicamente mediante la electrodeposición de una capa adicional de polipirrol a partir de una disolución que contenía 0,5 M de p-toluensulfonato de sodio. El espesor de la capa electrodepositada fue de 50 nm y se mostró, mediante análisis elemental, que el material compuesto intercambia principalmente cationes cuando se oxida y reduce electroquímicamente la capa de polipirrol. El material compuesto resultante se usó posteriormente como electrodo en una batería junto con otro electrodo de material compuesto que se había revestido electroquímicamente con una capa de SnO_2 de 50 nm de espesor. En esta batería, los electrodos se separaron mediante una hoja aislante de celulosa no revestida impregnada con un electrolito que contenía LiPF_6 1 M disuelto en una mezcla 2:1 de carbonato de etilo y carbonato de dietilo. Se obtuvo que el voltaje de circuito abierto de la batería fue de 3,5 V.

Ejemplo 20

Se usó un material compuesto de ICP obtenido mediante revestimiento por inmersión de polipirrol sobre un sustrato de polipropileno de área superficial elevada como un material de electrodo para la extracción discontinua electroquímicamente controlada de aniones de disoluciones. El electrodo de material compuesto se podría usar para 100 experimentos repetidos de extracción y desorción sin pérdida significativa de rendimiento.

Ejemplo 21

En los experimentos de la presente memoria, se examinó la influencia del tipo de oxidante sobre las propiedades de intercambio aniónico de materiales compuestos fibrosos de celulosa de *Cladophora*/polipirrol. Las algas *Cladophora* se recogieron en el Mar Báltico. La celulosa se extrajo del alga *Cladophora* como se describió anteriormente (Mihiranyan et al., *International Journal of Pharmaceutics*, 269:433 (2004)). Se utilizaron pirrol (Py), cloruro de hierro (FeCl_3), ácido fosfomolibdico (PMo) hidrato, cloruro de sodio y ácido clorhídrico suministrados por VWR, Suecia. El ácido DL-aspartico (99%), el ácido DL-glutámico (98%) y el p-toluensulfonato de sodio (95%) se adquirieron de Sigma Aldrich. Se dispersaron 300 mg de polvo de celulosa en 50 ml de agua usando un tratamiento ultrasónico de alta energía (VibraCell 750W, Sonics, EE. UU.) durante 8 minutos, y la dispersión se recogió en un papel de filtro. Se introdujeron 3 ml de Py en un matraz volumétrico y el volumen total se llevó a 100 ml. La torta de celulosa recogida se mezcló con disolución de Py y se redispersó por ultrasonidos durante 1 minuto. A continuación, la dispersión se dejó reposar durante 30 minutos y luego se recogió en un papel de filtro. Se disolvieron 8 g de cloruro de hierro (III) en 100 ml de agua y se hicieron pasar a través de la torta del filtro para inducir la polimerización (se dejó que la reacción continuara durante 10 minutos antes de la filtración). Se formó una torta liviana esponjosa. Se hicieron pasar 100 ml de HCl 0,1 M posteriormente a través de la torta. El producto se lavó a fondo con agua y se secó (la torta se redispersó utilizando ultrasonidos para formar una capa homogénea). Se utilizó un procedimiento similar para preparar los compuestos sintetizados con PMo utilizando PMo en lugar de cloruro de hierro (III) como oxidante. Con ese fin, se disolvieron 34 g de PMo en 100 ml de agua y esto se hizo pasar a través de la torta del filtro para inducir la polimerización. Sin embargo, no se hizo pasar HCl a través de la torta durante la producción de la muestra sintetizada con PMo.

La Figura 15 muestra imágenes SEM del material compuesto sintetizado con PMo. La muestra sintetizada con cloruro de hierro (III) (Figura 2) muestra la estructura de fibrilla fina que es típica de la celulosa de *Cladophora*. Para los materiales compuestos sintetizados con PMo, esta estructura de fibrilla no parece estar completamente conservada ya que las muestras presentan una morfología similar a una coliflor más nodular (Figura 15). A partir de las imágenes de TEM de cloruro de hierro (III) y muestras sintetizadas con PMo, se descubre que la capa de PPy que cubre las fibrillas de celulosa tiene un espesor de aproximadamente 50 nm para ambas muestras, creando así fibras con un diámetro ligeramente mayor que 100 nm. Las superficies específicas medidas de las muestras sintetizadas con cloruro de hierro (III) y PMo fueron de 58,8 y 31,3 m²/g, respectivamente, mientras que los volúmenes de poros totales correspondientes fueron de 0,186 y 0,128 cm³/g. La conductividad de la muestra sintetizada con cloruro de hierro (III) fue de 0,65 S/cm, mientras que el valor correspondiente para la muestra sintetizada con PMo fue de 0,12 S/cm.

Los voltamogramas cíclicos registrados para los dos tipos de muestras sometidas a estudio en electrolitos que contienen cloruro (a), aspartato (b), glutamato (c), y sulfonato de p-tolueno (d) se muestran en las figuras 16a-16d. En estos voltamogramas, la corriente se normalizó con respecto a la masa del material compuesto utilizado como electrodo de trabajo en los experimentos. Las formas de los voltamogramas difieren claramente para las dos muestras, así como para diferentes electrolitos con el mismo tipo de muestra. Para todos los electrolitos, se descubrió que la corriente fue mayor para las muestras sintetizadas con cloruro de hierro (III) que para las sintetizadas con PMo. Esto sugiere que la velocidad de transporte de los iones fue menor en las muestras de PMo como resultado de una estructura más compacta en buena concordancia con las micrografías SEM en las figuras 2 y 15. En el electrolito que contiene cloruro, se observan claramente los picos de oxidación y reducción para la muestra sintetizada con cloruro de hierro (III), mientras que la forma del voltamograma correspondiente para la muestra de PMo indica que la corriente estaba limitada por la resistencia (más alta) asociada con esta muestra. El hecho de que se obtuvieron voltamogramas menos bien definidos para las muestras de cloruro de hierro (III) en los otros tres electrolitos se puede explicar por las conductividades más bajas de estos electrolitos. Este efecto también explica los potenciales de pico más positivos en estas disoluciones para ambas muestras. Por lo tanto, se puede concluir que los potenciales de pico y la forma de los voltamogramas dependen tanto de la conductividad de la muestra como de la del electrolito. Para minimizar los efectos de la caída óhmica, las muestras utilizadas como electrodo de trabajo se mantuvieron lo más pequeñas posible.

Para visualizar el diferente comportamiento de extracción de aniones del cloruro de hierro (III) y los materiales sintetizados con PMo, el número de cargas unitarias que participan en el procedimiento de oxidación a un potencial de oxidación de +0.9 V se ha graficado en función de las especies aniónicas en la Figura 17. Se ve claramente que el número de iones absorbidos por la muestra sintetizada con cloruro de hierro (III) fue mayor que para la muestra de PMo para todos los iones, probablemente debido a la superficie específica casi dos veces mayor de la muestra anterior. Sin embargo, también se observa que el rendimiento relativo de la muestra de PMo fue mejor para los iones de sulfonato de p-tolueno más grandes que para el cloruro. Esto indica que la muestra de PMo es más adecuada para la extracción de iones más grandes.

En la Figura 17 también se observa que, si bien la muestra sintetizada con cloruro de hierro (III) no pareció discriminar entre los tres tipos de aniones más grandes (los valores normalizados son aproximadamente los mismos para los tres tipos), los resultados correspondientes difirieron para la muestra sintetizada con PMo. El valor para los iones de sulfonato de p-tolueno más grandes fue, por lo tanto, 4,4 veces mayor que el valor de aspartato y 1,2 veces mayor que el valor de glutamato para la muestra de PMo. Los diferentes valores obtenidos para estos iones con la muestra sintetizada con PMo se pueden explicar por los diferentes grados de extracción de los iones dentro de la masa del material. Para la muestra de cloruro de hierro (III), estos iones más grandes probablemente residen principalmente en la superficie del material. Esto explicaría los valores casi iguales obtenidos con el último material para aspartato, glutamato y sulfonato de p-tolueno, así como el valor mayor descubierto para el cloruro (que debería poder entrar fácilmente en la masa del material) que para los iones más grandes.

Como ya se indicó, las diferentes propiedades de extracción de iones para el cloruro de hierro (III) y las muestras sintetizadas con PMo representadas en la Figura 17 se deben al tamaño muy diferente de los aniones utilizados en las reacciones de polimerización. Se ha indicado que el anión fosfomolibdato forma grupos con tamaños de 10-11 Å, lo que significa que las vacantes creadas cuando esta muestra se reduce (y el anión fosfomolibdato abandona la muestra) se esperan que sean mayores que el tamaño del anión de sulfonato de p-tolueno (es decir, el anión más grande utilizado en este estudio). El hecho de que la relación entre los valores de sulfonato de p-tolueno y cloruro fue significativamente mayor para la muestra de PMo también indica claramente que la muestra de PMo es más adecuada para la extracción de iones más grandes que la muestra sintetizada con cloruro de hierro (III). Esta última debe ser particularmente útil en extracciones de aniones grandes de disoluciones que también contengan aniones pequeños. Por lo tanto, se puede concluir que la superficie específica del material compuesto debe ser lo más grande posible para garantizar un área de contacto grande con la disolución. Además, el tamaño del anión usado en la etapa de polimerización debe elegirse en proporción al tamaño de la molécula a extraer para garantizar, tanto una gran capacidad de absorción como una gran selectividad.

Se puede concluir de este ejemplo que la estructura de fibrillas fina, típica de la celulosa de *Cladophora*, se conservó para la muestra sintetizada con cloruro de hierro (III) mientras que la muestra sintetizada con PMo exhibió una morfología más nodular con forma de coliflor. Para ambas muestras, se encontró que la capa de PPy que cubría las fibrillas de celulosa tenía un espesor de aproximadamente 50 nm, dando lugar así a fibras compuestas con un diámetro ligeramente mayor que 100 nm. Se estableció que la superficie específica de la muestra sintetizada con cloruro de

hierro (III) fue casi el doble que la de la muestra sintetizada con PMo. Ambas muestras absorbieron cantidades significativamente mayores de iones de cloruro en comparación con los aniones más grandes analizados. El número de iones absorbidos por masa de muestra fue mayor para la muestra sintetizada con cloruro de hierro (III) que para la muestra sintetizada con PMo para los cuatro electrolitos estudiados, mientras que esta última mostró una mayor selectividad hacia los aniones más grandes en estudio.

Las grandes superficies específicas de los materiales presentados conllevan una considerable capacidad de absorción de aniones grandes, una característica que es útil en aplicaciones biotecnológicas que implican la extracción de proteínas, ADN y otros biomarcadores. Al adaptar este tipo de materiales compuestos fibrosos de gran superficie específica para la extracción de iones, el experto en la técnica deberá optimizar el tamaño del anión utilizado en la etapa de polimerización, así como la superficie específica, de acuerdo con las enseñanzas de la presente memoria.

Ejemplo 22

Los experimentos de la presente memoria investigan las propiedades de absorción de aniones del material compuesto conductor similar a papel que consiste en PPy y celulosa de alga *Cladophora sp.*, en función del tamaño de los aniones y la concentración de los aniones y el comportamiento del material compuesto en disoluciones que contienen más de una especie aniónica. Se produjo un material compuesto de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

Las medidas de voltametría y cronoamperometría cíclicas (etapa potencial) se realizaron en una celda electroquímica estándar de tres electrodos utilizando una interfaz Autolab/GPES (ECO Chemie, Países Bajos) con el material compuesto como electrodo de trabajo, un alambre de Pt como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia. Las muestras de material compuesto utilizadas en los experimentos tuvieron típicamente una longitud de 5-10 mm, una anchura de 3-5 mm y un espesor de 1-2 mm. El peso de cada muestra fue de aproximadamente 10-20 mg. Las mediciones se llevaron a cabo en NaCl (0,2-5M), KNO₃ (0,2-2M) y disoluciones de p-toluensulfonato de sodio, CH₃C₆H₄SO₃Na, (0,2-2M) a temperatura ambiente. Las mediciones de voltametría cíclica se realizaron en la región potencial entre -0,8 y 1,2 V empleando una velocidad de barrido de 5 mV/s. En las mediciones cronoamperométricas, el potencial se escalonó entre -0,8 y +0,7 V. Antes de los experimentos, todas las muestras se redujeron durante 300 s a -0,8 V en una disolución de NaCl 1.0 M (para eliminar los iones de cloruro que se originaron en la etapa de polimerización del material). Las muestras se trasladaron posteriormente al electrolito experimental donde se iniciaron las mediciones inmediatamente.

En las figuras 18a-18d se muestran voltamogramas cíclicos registrados de electrolitos que contienen diversas concentraciones (es decir, 0,2-2 M) de iones Cl⁻ (a), iones NO₃⁻ (b), e iones CH₃C₆H₄SO₂O⁻ (c), así como dos mezclas diferentes de iones CH₃C₆H₄SO₂O⁻ y Cl⁻ (d).

Las mediciones cronoamperométricas mostraron que los iones nitrato se incorporan un poco más sin esfuerzo en el material compuesto que los iones cloruro, mientras que la capacidad del material compuesto para alojar grandes iones de sulfonato de p-tolueno es de aproximadamente 50 %, en comparación con la de los iones más pequeños en las condiciones de oxidación utilizadas en el presente estudio. Los resultados también indican que los aniones fueron capaces de cubrir físicamente la mayor parte de la superficie del material compuesto, antes de difundirse por la masa de polímero a concentraciones de electrolito suficientemente altas y que la distancia entre los sitios de superficie coincidía con los tamaños de los aniones. En mezclas que contenían iones de cloruro y sulfonato de p-tolueno, se descubrió que las altas concentraciones del anión de sulfonato de p-tolueno más grande pueden dificultar el transporte de iones de cloruro al material compuesto, mientras que las bajas concentraciones, por otro lado, pueden facilitar el transporte. Los resultados actuales muestran claramente que la combinación del revestimiento de polímero delgado y la gran superficie específica del material compuesto da lugar a una alta capacidad de absorción de iones, incluso para aniones grandes. Esto demuestra que el presente material es adecuado para su uso en aplicaciones biotecnológicas que implican, por ejemplo, la desalinización y la extracción de proteínas y ADN de muestras biológicas.

Ejemplo 23

Dos materiales compuestos de ICP idénticos basados en polipirrol como polímero conductor y celulosa de *Cladophora* como sustrato, se utilizaron como dos electrodos en una batería como se muestra en la Figura 19. Los dos electrodos fueron separados por una hoja aislante de papel de filtro Whatman impregnada con un electrolito que contenía nitrato de potasio 2M. El voltaje de circuito abierto de la batería fue de 1 V.

Los materiales compuestos, métodos, y dispositivos de la presente invención se han descrito con referencia a realizaciones específicas y los ejemplos demuestran diversos aspectos específicos de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto en forma de una estructura continua y que comprende una capa de revestimiento de polímero intrínsecamente conductor (ICP) polimerizada sobre un sustrato que comprende una pluralidad de nanofibras de celulosa, siendo poroso el material compuesto con una mayoría de poros que tienen un tamaño entre 10 y 100 nm y una superficie específica de al menos 10 m²/g, de al menos 15 m²/g, o de al menos 20 m²/g, y la capa de revestimiento tiene un espesor inferior a 250 nm.
2. El material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la capa de ICP polimerizada sobre el sustrato tiene un espesor inferior a 100 nm.
3. El material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el sustrato comprende un polímero o un geopolímero como componente principal.
4. El material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el sustrato comprende una celulosa microfibrilada como un componente principal.
5. El material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el sustrato comprende celulosa como un componente principal y la celulosa se selecciona de celulosa de algas y celulosa bacteriana.
6. El material compuesto de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la celulosa se deriva del alga verde *Cladophora* sp.
7. El material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el material compuesto se ha conformado en una hoja similar al papel.
8. El material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el ICP es un derivado del acetileno.
9. El material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1-7, en donde el sustrato de ICP se selecciona del grupo que consiste en polifenileno (PPh), sulfuro de polifenileno (PPhS), polifenileno vinileno (PPhV), polipirrol (PPy), politiofeno y polianilina (PANI).
10. El material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el sustrato comprende una celulosa derivada del alga verde *Cladophora* sp. como el componente principal y el PIC comprende un polipirrol.
11. El material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde el sustrato comprende una celulosa microfibrilada como el componente principal y el ICP comprende un polipirrol.
12. Un dispositivo de almacenamiento de energía, que comprende una batería o un supercondensador formado a partir del material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
13. Un dispositivo electroquímico o eléctrico, que comprende al menos un componente formado por el material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
14. Un método para fabricar el material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, comprendiendo dicho método polimerizar un monómero formador de ICP en un sustrato, que comprende una pluralidad de nanofibras de celulosa, para formar una capa continua del polímero intrínsecamente conductor (ICP).
15. Un método de acuerdo con la reivindicación 14, en donde la etapa de revestimiento comprende polimerizar un monómero formador de ICP en una disolución que incluye un agente oxidante.

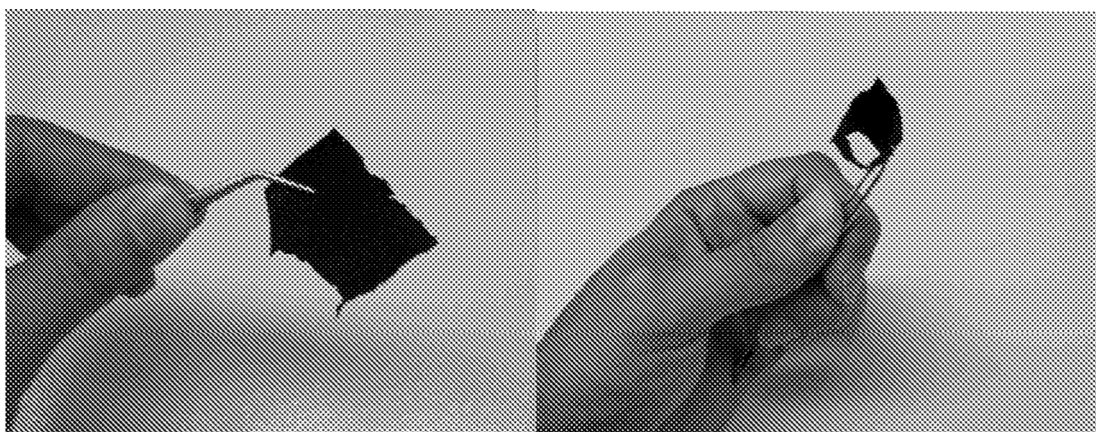


Fig. 1

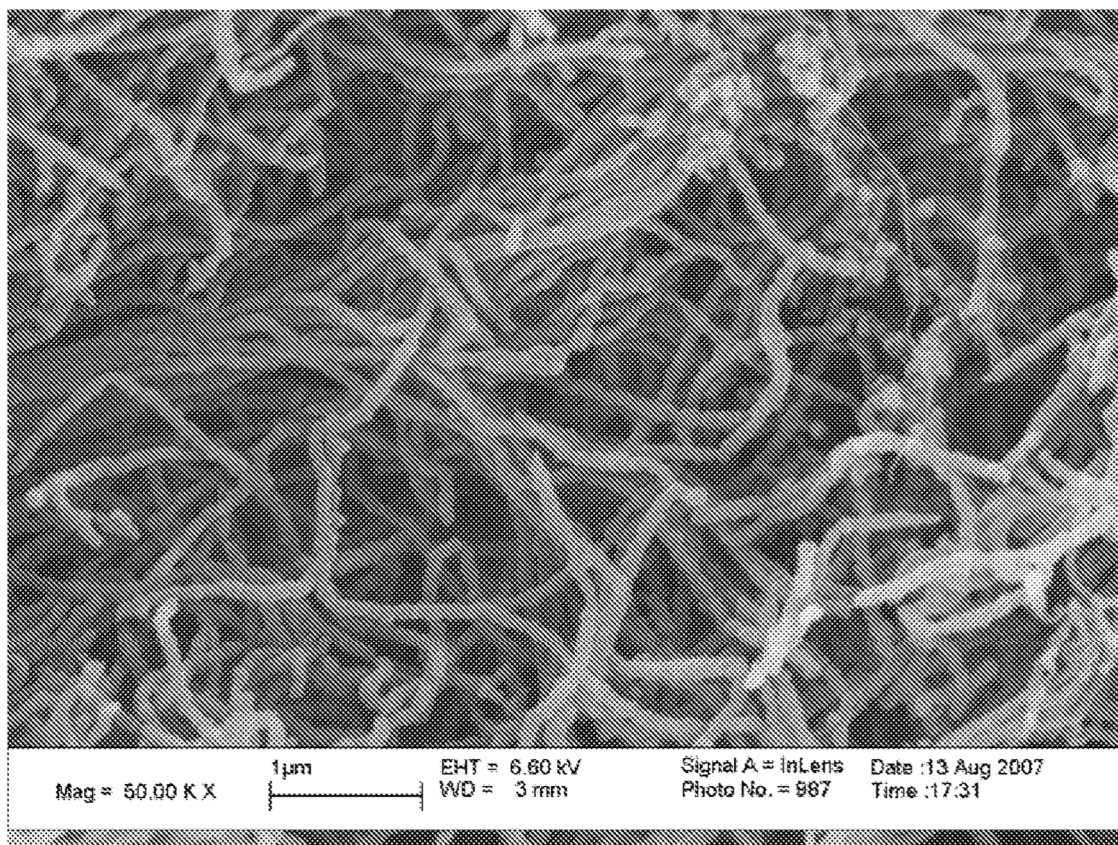


Fig. 2

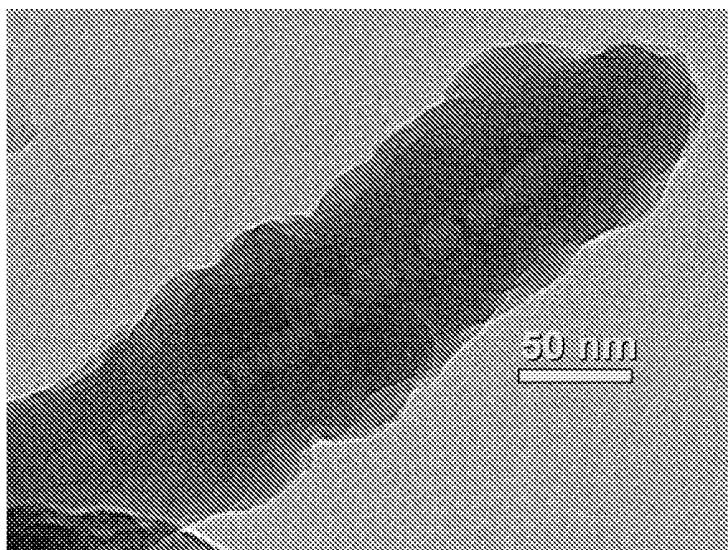


Fig. 3

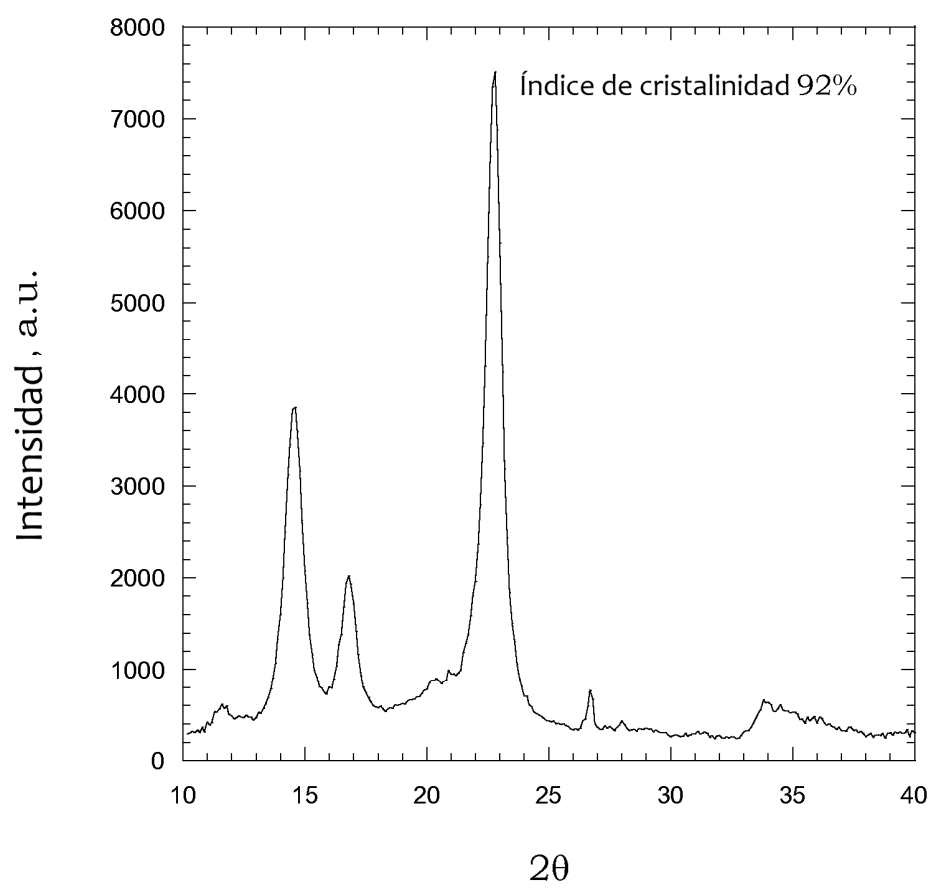


Fig. 4

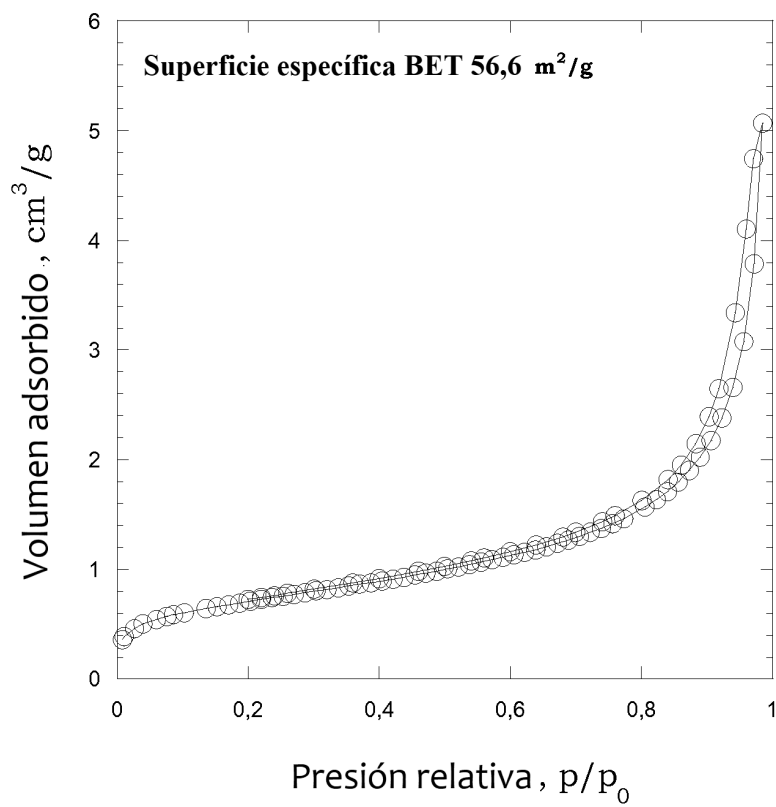


Fig. 5A

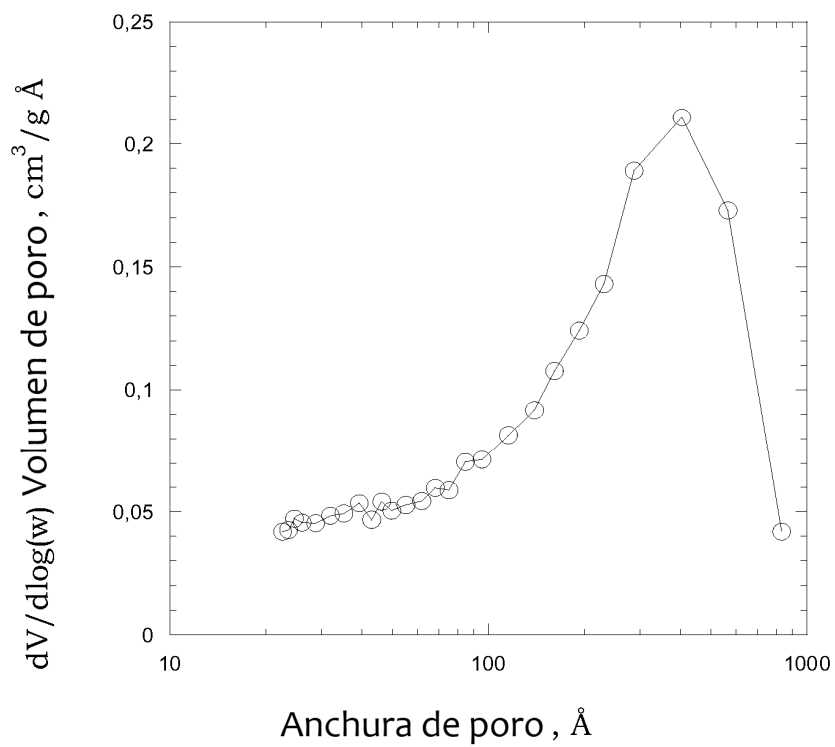


Fig. 5B

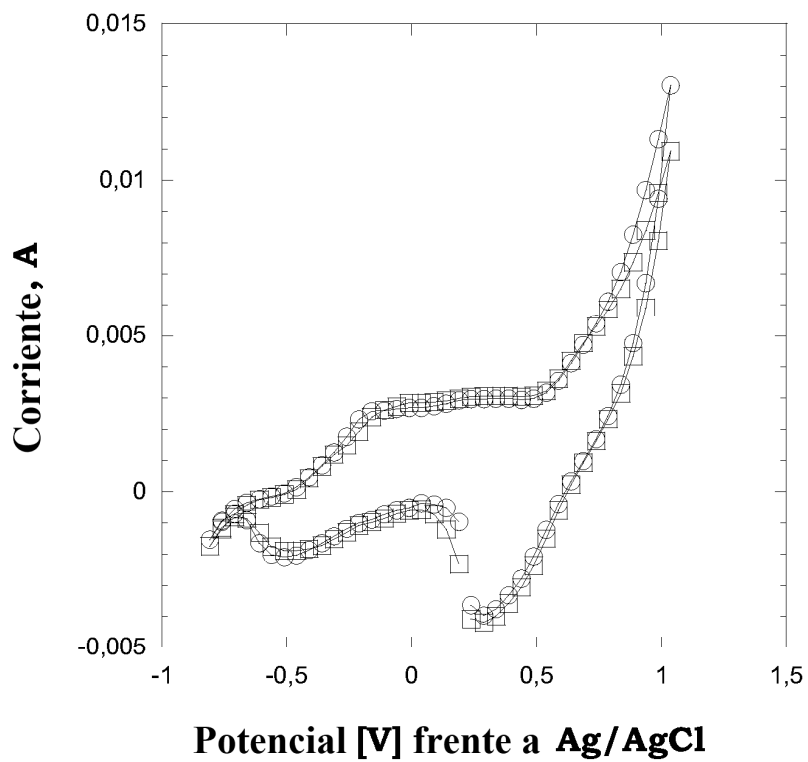


Fig. 6A

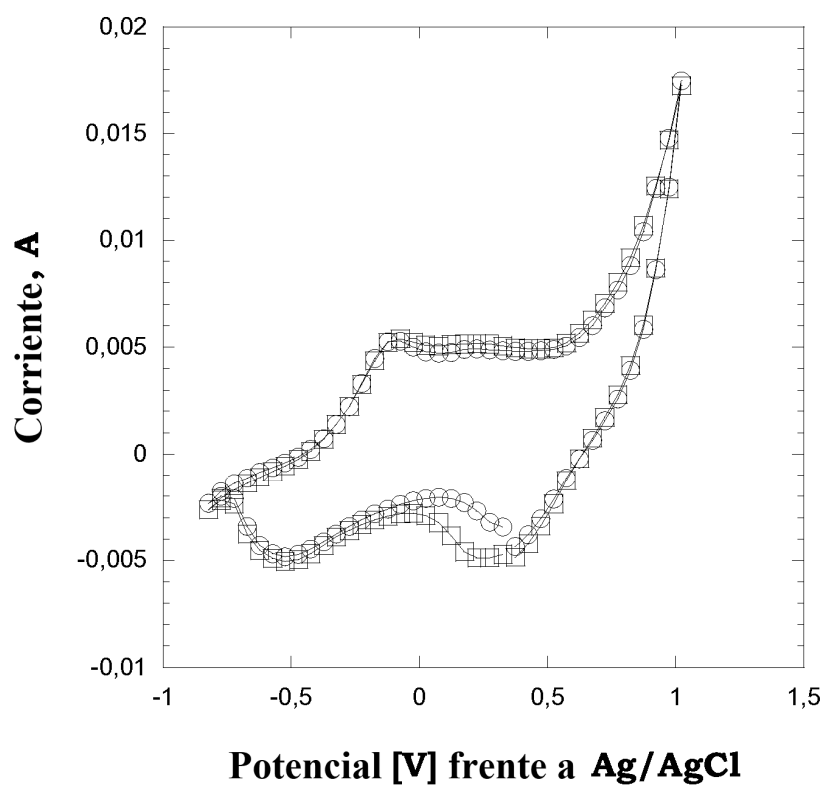


Fig. 6B

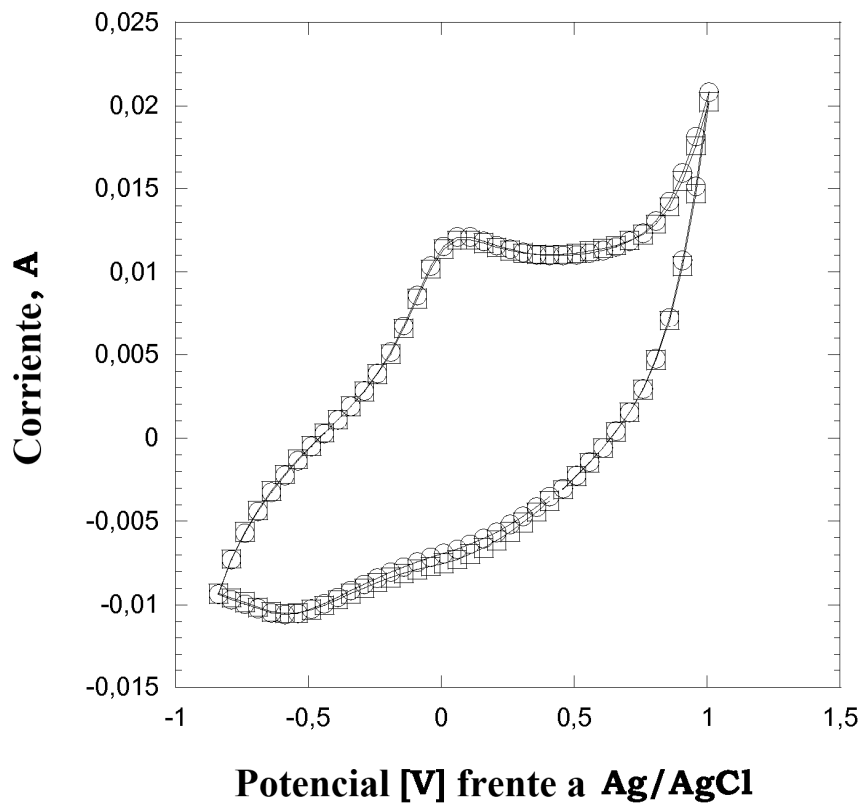


Fig. 6C

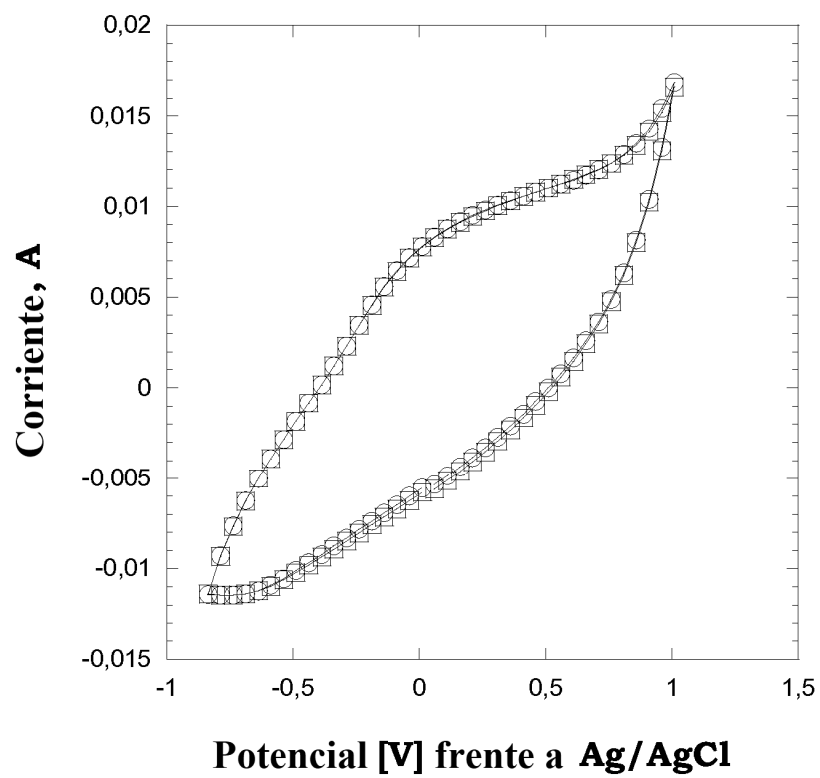


Fig. 6D

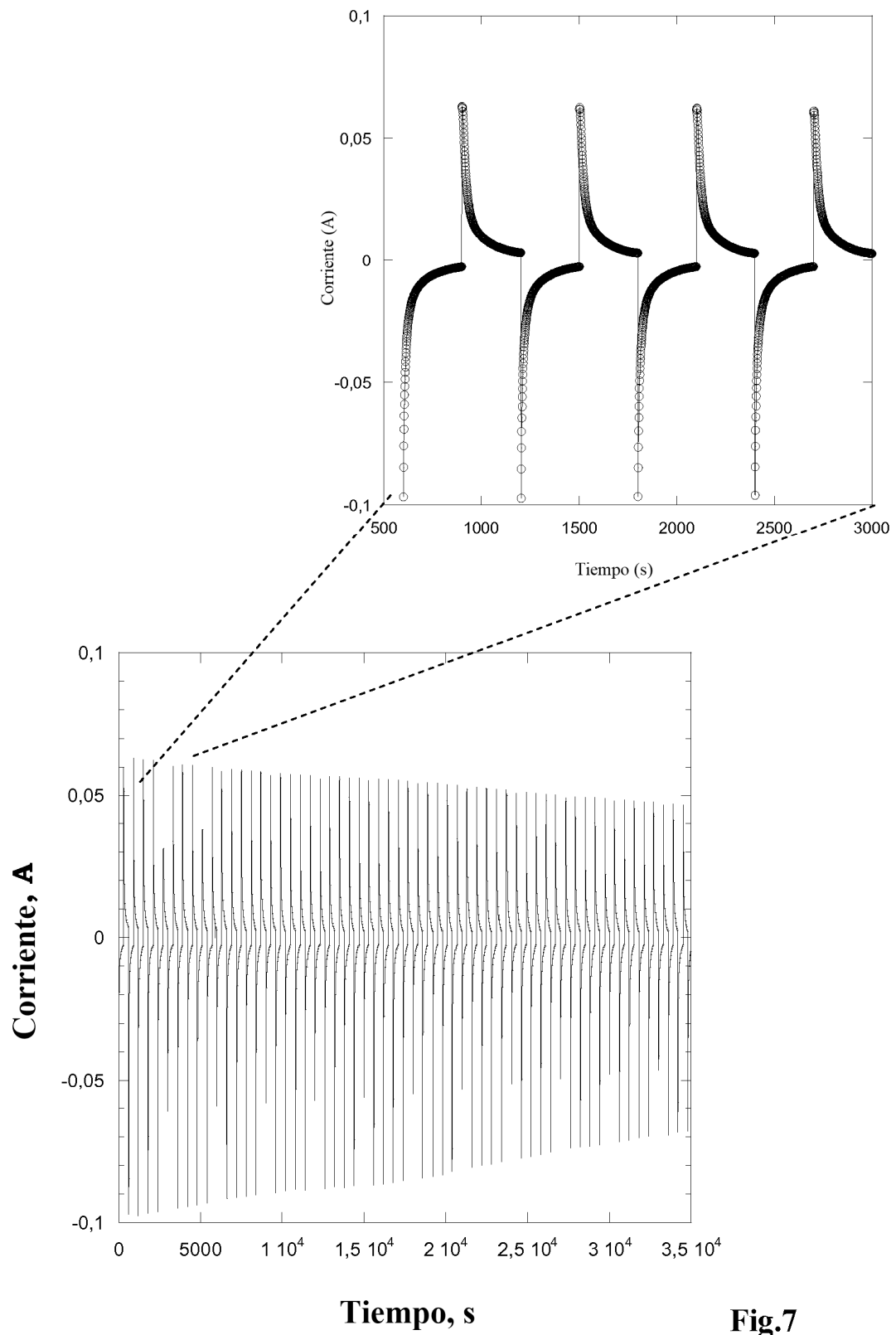


Fig.7

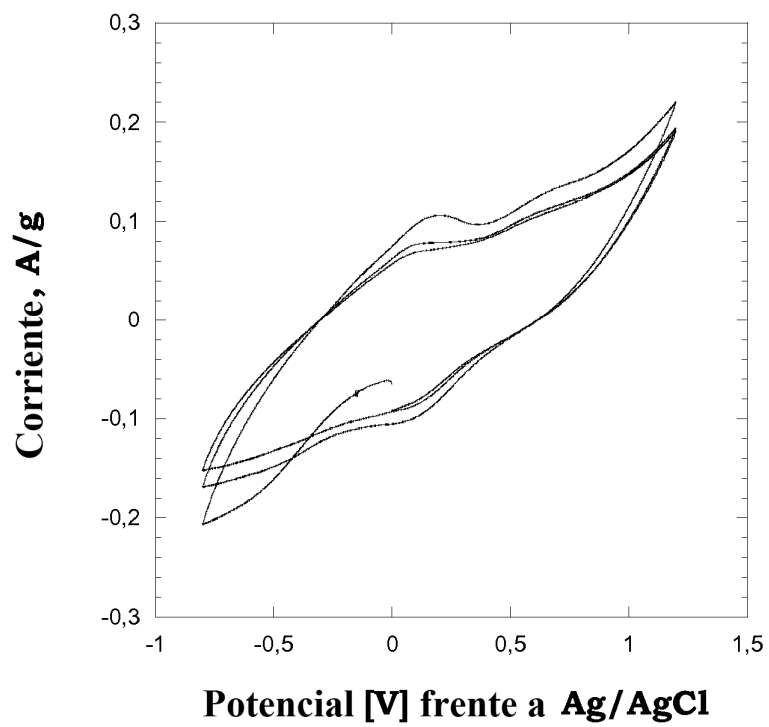


Fig. 8

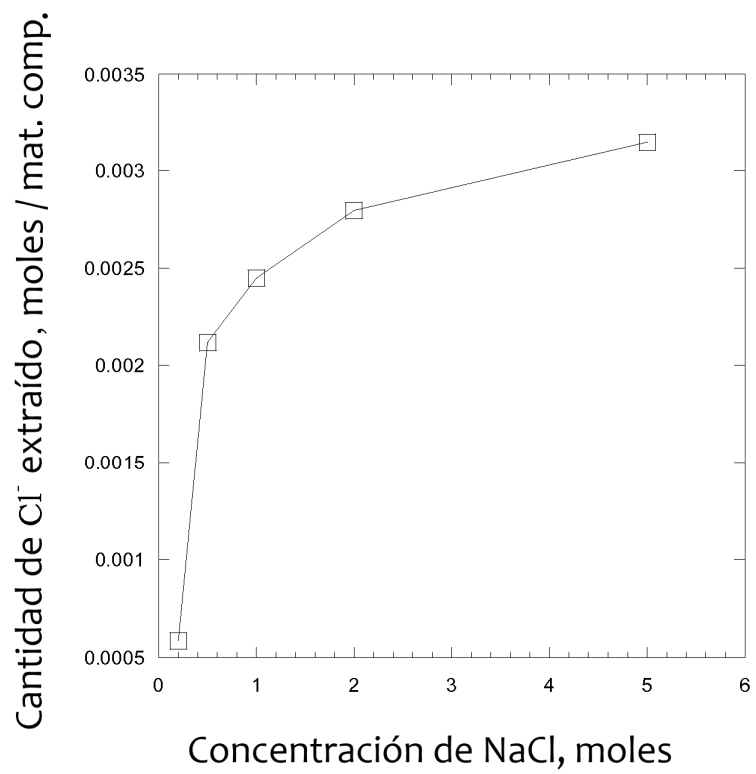


Fig. 9

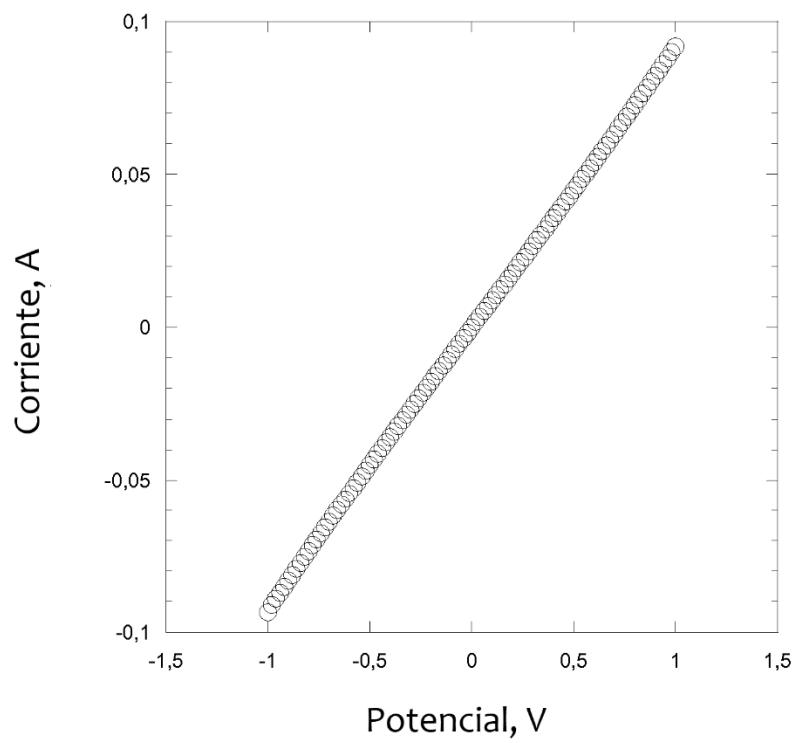


Fig. 10

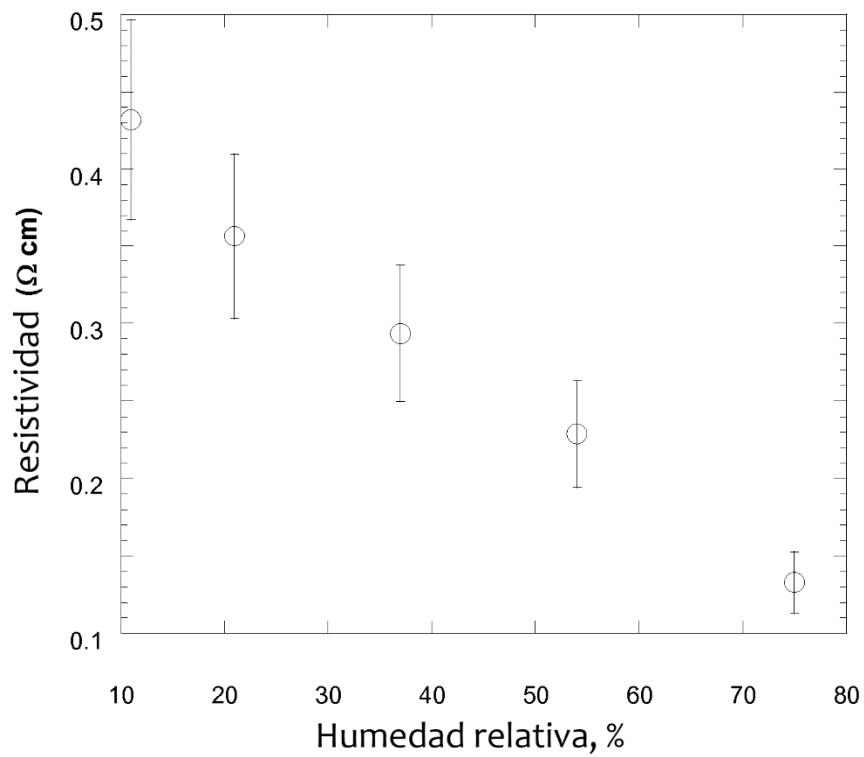


Fig. 11

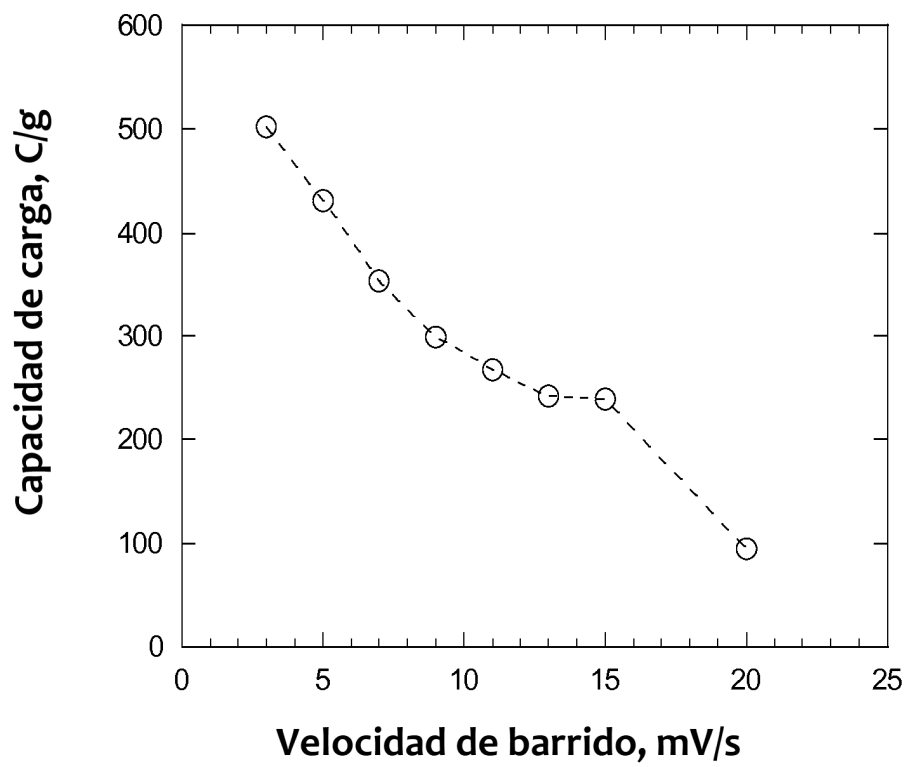


Fig. 12

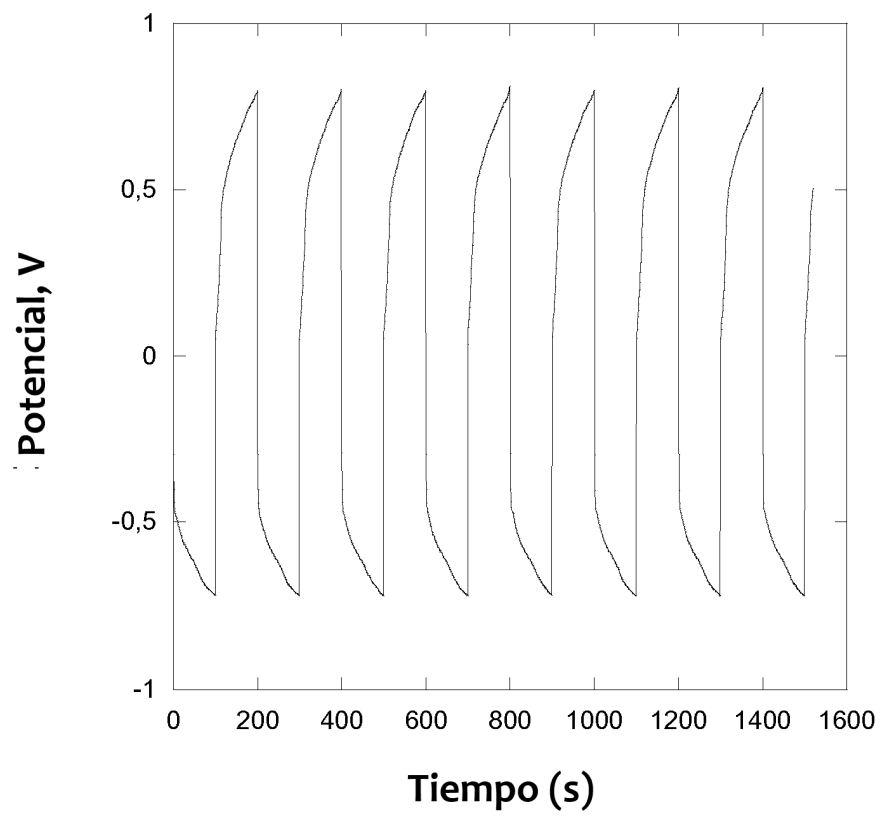


Fig. 13

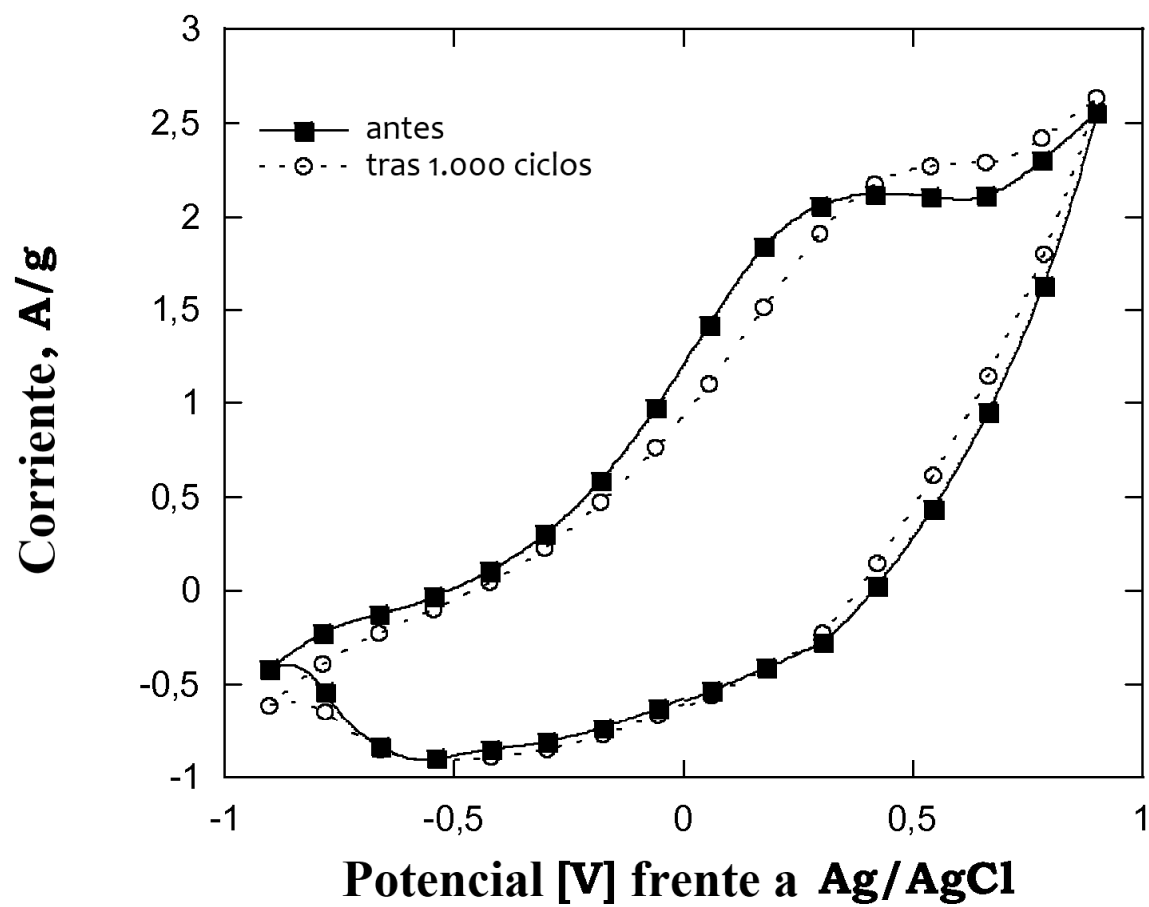


Fig. 14

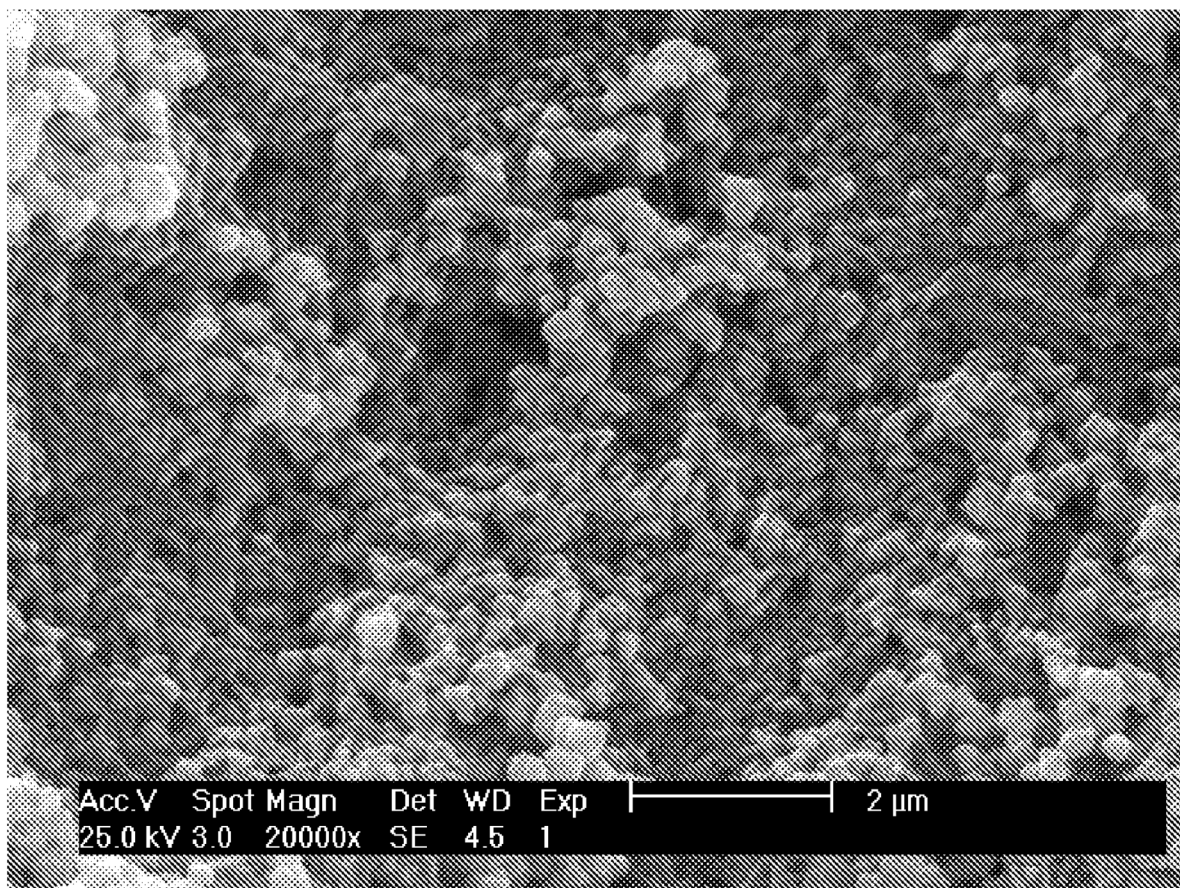


Fig. 15

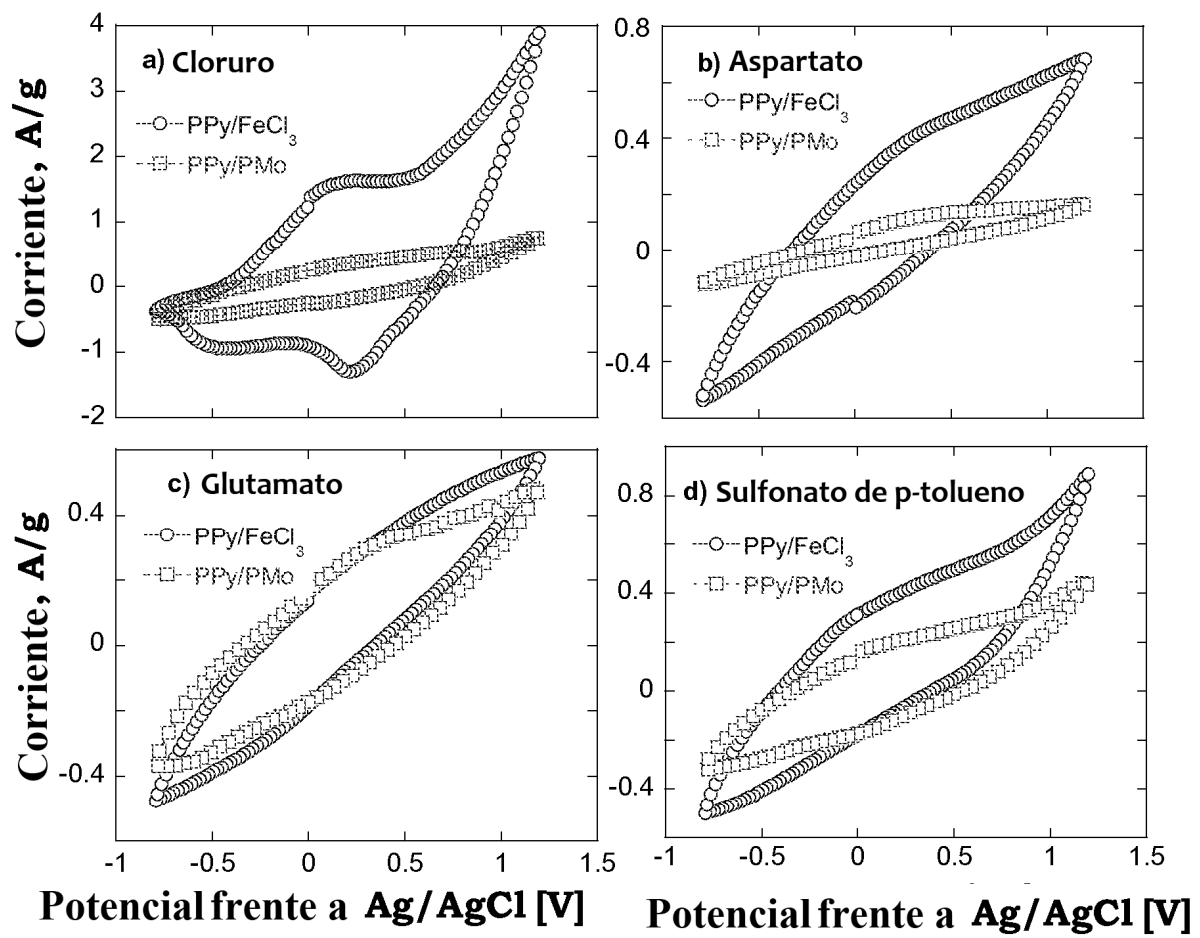
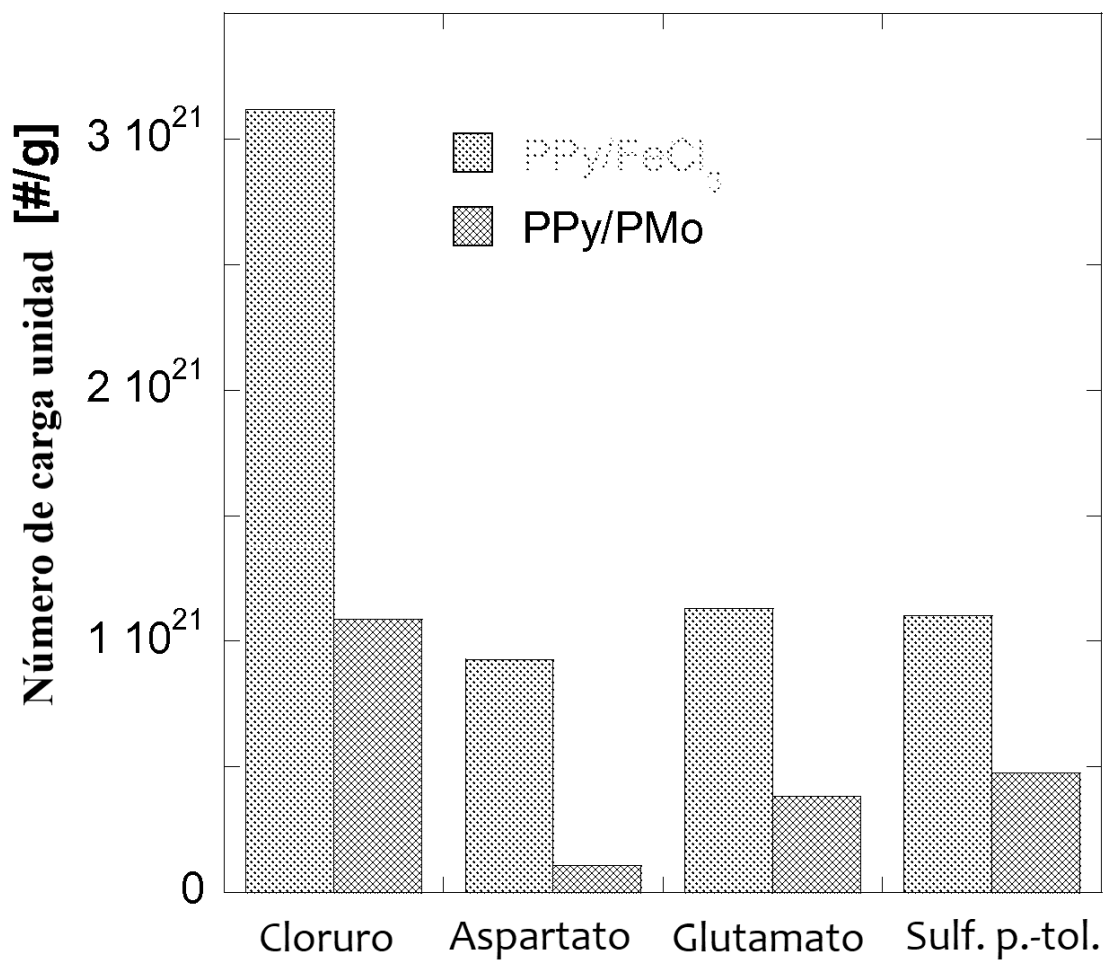


Fig. 16

**Fig. 17**

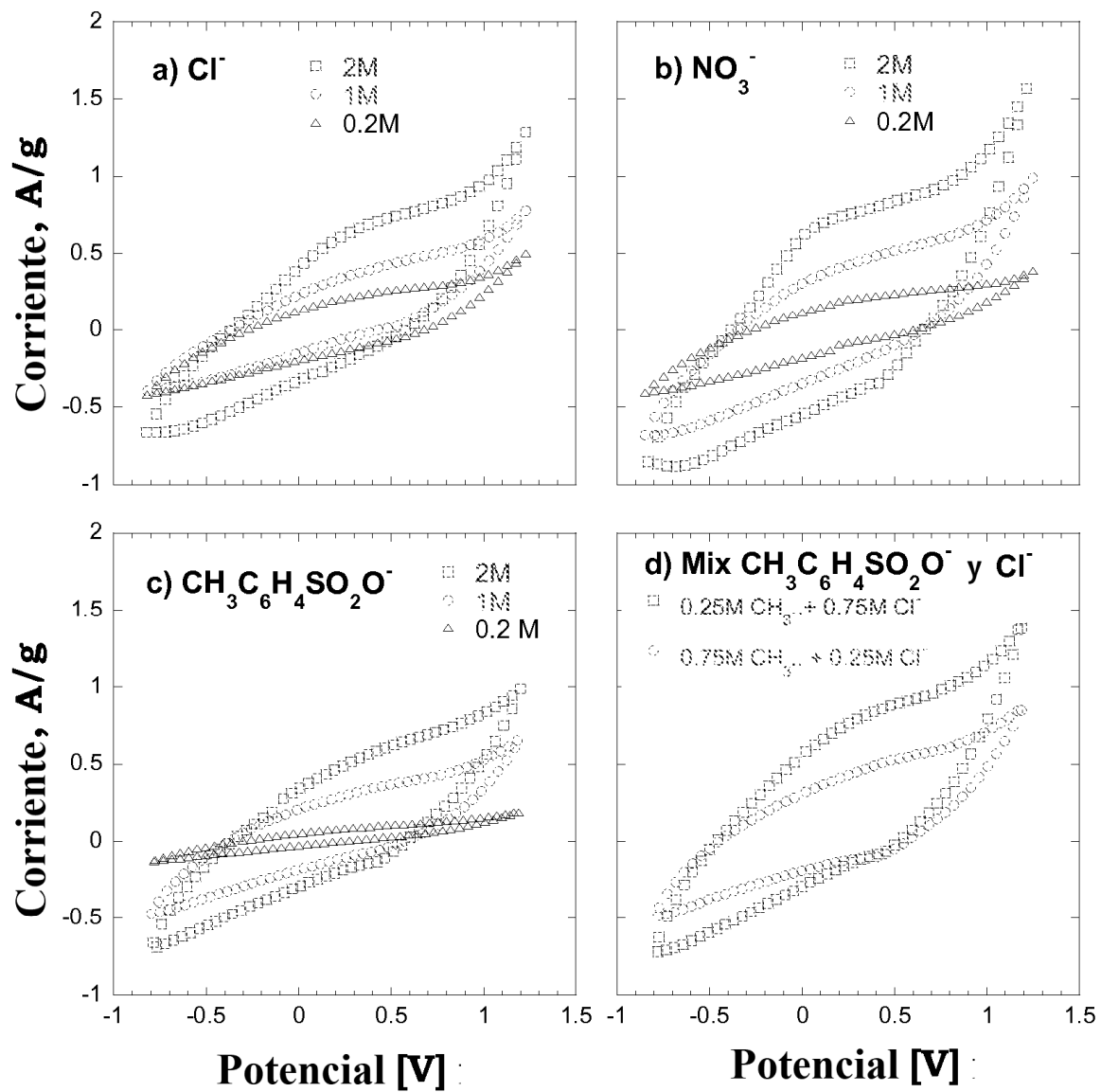


Fig. 18

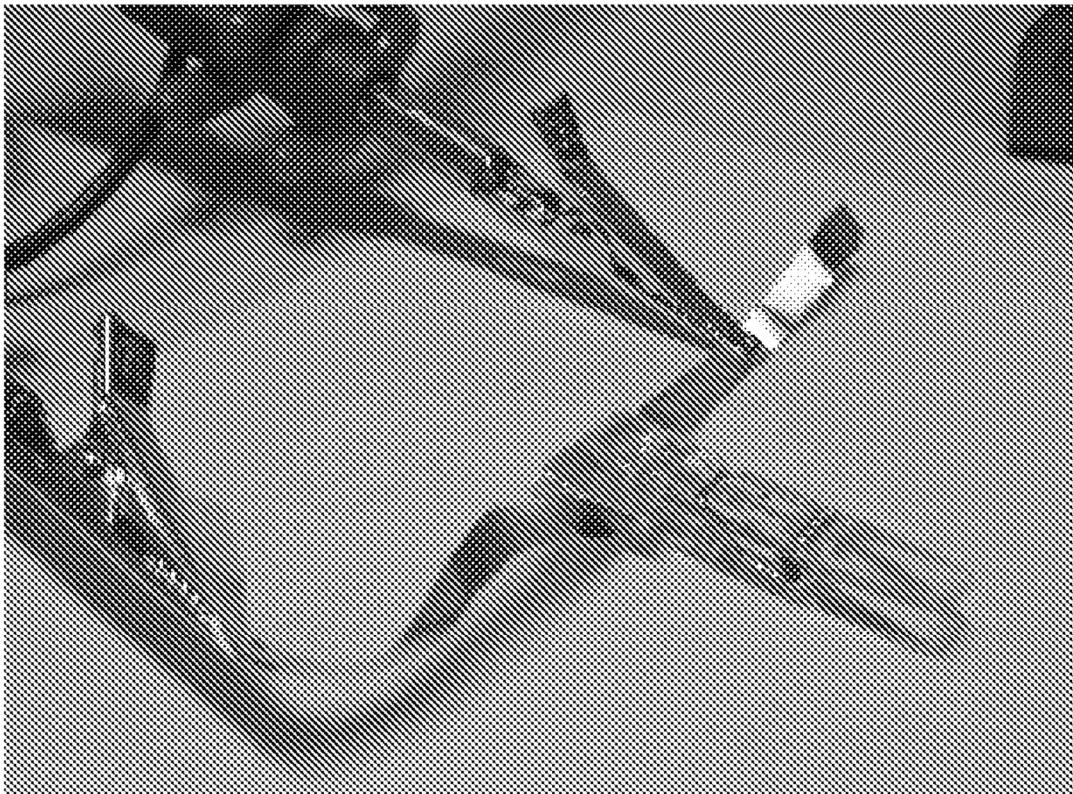


Fig. 19