

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 725 724**

51) Int. Cl.:

<b>B32B 9/00</b>	(2006.01) <b>H01M 4/86</b>	(2006.01)
<b>H01M 2/14</b>	(2006.01) <b>H01G 11/36</b>	(2013.01)
<b>D21H 13/50</b>	(2006.01)	
<b>H01M 4/96</b>	(2006.01)	
<b>H01M 4/583</b>	(2010.01)	
<b>D04H 1/4242</b>	(2012.01)	
<b>D21H 15/02</b>	(2006.01)	
<b>H01G 11/24</b>	(2013.01)	
<b>H01G 11/30</b>	(2013.01)	
<b>H01M 4/62</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2006 PCT/US2006/003964**
- 87) Fecha y número de publicación internacional: **16.08.2007 WO07091995**
- 96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2006 E 06849690 (0)**
- 97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 1981705**

54) Título: **Materiales fibrosos y electrodos de los mismos**

30) Prioridad:

**31.01.2006 US 345188**

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

**26.09.2019**

73) Titular/es:

**ISTVAN, RUDYARD LYLE (100.0%)  
L'Hermitage 1 - 1203, 3100 North Ocean  
Boulevard  
Fr. Lauderdale FL 33308, US**

72) Inventor/es:

**ISTVAN, RUDYARD LYLE**

74) Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 725 724 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 fibrosos y electrodos de los mismos

## 5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a electrodos que comprenden materiales fibrosos compuestos de fibras de carbono activado. Las fibras de carbono activado pueden usarse en toda clase de dispositivos que contengan materiales de carbono activado, incluyendo, pero sin limitarse a, diversos dispositivos electroquímicos (por ejemplo, condensadores, baterías, pilas de combustible, y similares), dispositivos de almacenamiento de hidrógeno, dispositivos de filtración, sustratos catalíticos, y similares.

## INTRODUCCIÓN

15 Los diseños de condensadores eléctricos de doble capa (EDLC) se basan en áreas de superficie de electrodos muy grandes, que están hechas usualmente de óxidos metálicos «en bruto a nanoescala» o de carbonos activados recubiertos en un colector de corriente hecho de un buen conductor tal como hoja de aluminio o de cobre, para almacenar la carga mediante la separación física de los iones de una sal electrolítica conductora en una región conocida como la capa de Helmholtz. Esta capa de Helmholtz, que se forma de unos pocos Angstroms más allá de la superficie del electrodo, corresponde típicamente a las primeras dos o tres moléculas de la superficie. No existe ningún dieléctrico físico distinto en un EDLC, que se proporciona en cambio por la capa de Helmholtz determinada electromagnéticamente. No obstante, la capacitancia se basa todavía en una separación de carga física a través de un campo eléctrico. Debido a que los electrodos en cada lado de la pila almacenan cargas iónicas idénticas pero opuestas en sus superficies, mientras que el electrolito entre ellos (pero más allá de la capa de Helmholtz) se agota y, de hecho, se convierte en la placa opuesta de un condensador convencional, esta tecnología se denomina capacitancia eléctrica de doble capa. Los electrodos están separados físicamente por un espaciador poroso de película fina similar a los condensadores electrolíticos o a las baterías de ion-litio. Los EDLC actuales tienen constantes de respuesta de frecuencia (curva de respuesta o RC) que varían de milisegundos a segundos.

30 Sin embargo, los EDLC comerciales (a veces llamados ultracondensadores) son actualmente demasiado caros y no tienen suficiente densidad de energía para aplicaciones tales como los vehículos híbridos y se usan principalmente en la electrónica de consumo para las copias de seguridad de memoria a prueba de fallos.

En general, se acepta que el tamaño de poro de la superficie de carbono de EDLC debería ser al menos de aproximadamente 1-2 nm para un electrolito acuoso o de aproximadamente 2-3 nm para un electrolito orgánico para alojar las esferas de solvatación de los iones de electrolitos respectivos a fin de que los poros contribuyan a la superficie disponible para la capacitancia de la capa de Helmholtz. Los poros también deberían estar abiertos a la superficie para la exposición a electrolitos y la humectación, en lugar de estar cerrados y ser internos. Al mismo tiempo, mientras más poros abiertos totales haya justo por encima de este tamaño de umbral, mejor, ya que esto aumenta al máximo la superficie total. Los poros sustancialmente más grandes son indeseables porque disminuyen comparativamente la superficie total disponible. La investigación realizada por otros ha mostrado que la capacitancia mejora a medida que aumenta el tamaño de poro medio de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 nm.

45 Los carbonos activados convencionales usados en dichos dispositivos de EDLC tienen muchos microporos electroquímicamente inútiles (es decir, por debajo de 2 nm de acuerdo con la definición de la IUPAC). El tamaño de poro debe ser aproximadamente la esfera de solvatación de los iones de electrolitos, o más grande, para que se forme la capa de Helmholtz. Para los electrolitos orgánicos, estos poros deberían ser idealmente más grandes que de 3 a 4 nm. En los mejores carbonos electroquímicos altamente activados indicados en la literatura, el EDLC medido real es menor que el 20 % del valor teórico debido a las distribuciones subóptimas del tamaño de poro, con una gran fracción (típicamente más de un tercio a la mitad), siendo microporos que no pueden contribuir a la capacitancia y una fracción creciente de macroporos (dependiendo del grado de activación) que reduce el área de superficie total. Por contrato, ciertos carbonos con plantilla con tamaños de poros y formas óptimos gobernados por el material precursor de plantilla han mostrado que la capacitancia se aproxima a los valores teóricos, excepto por las pérdidas introducidas por la formación de materiales de electrodos hechos de las partículas de carbono.

El rendimiento puede optimizarse aumentando la superficie útil del carbono lo suficiente como para que se logre una mayor capacitancia y un menor coste (a partir de menos material requerido). En principio, existen dos formas en que se puede aumentar la capacitancia. La forma principal es una superficie de carbono efectiva mejorada. La definición de nanotecnología de la IUPAC es potencialmente útil para la sabiduría convencional de los electrolitos orgánicos en las dimensiones de las características: los microporos son de  $\leq 2$  nm, los mesoporos son de  $> 2$  y  $\leq 50$  nm, y los macroporos son de  $> 50$  nm. Por lo tanto, el objetivo convencional es maximizar la superficie mesoporosa.

65 La forma secundaria es la formación de materiales de electrodo aprovechando al máximo la superficie de carbono existente. Por razones de coste y densidad, el polvo de carbono activado se envasa comúnmente en la hoja

colectora de corriente a cierta profundidad, típicamente de 50 a 150 micras. Para maximizar la superficie, las partículas de polvo han de envasarse aleatoriamente lo más estrechamente posible. Convencionalmente, esto se hace con formas irregulares molidas en una distribución de tamaño de partícula que varía en varios aumentos plegados de diámetro (5 a 20 micras anunciadas con Kuraray BP20, o 3 a 30 micras con  $d_{50}$  de 8 micras de acuerdo con la patente de Maxwell 6643119) de modo que las partículas más pequeñas llenen los huecos entre las partículas más grandes.

Técnicamente se trata de envasados polidispersos aleatorios. La densidad del envasado se puede ajustar un poco por la forma de la distribución de tamaño. Las partículas finas reducen la porosidad de hueco/volumen. Se piensa que dichos huecos de materiales son tres órdenes de magnitud más grandes que los macroporos de la definición de la IUPAC, aunque técnicamente dentro de la misma. Para eliminar la confusión terminológica en este análisis, los huecos de materiales a escala de micras se denominan poros de materiales (porosidad de material) para distinguirlos de los poros de la superficie a nanoescala en o dentro de las partículas de carbono.

En este contexto, es útil introducir un concepto, *capacitancia intrínseca*, y un término, *pérdida por compactación*. La capacitancia intrínseca es la capacitancia ideal de la superficie de carbono efectiva total cuando está completamente en doble capa. La medida más cercana a esta idea es la "capacidad de Helmholtz de carbono" o  $C_H$  en  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Kinoshita compiló muchas mediciones de  $C_H$  indicadas en propiedades electroquímicas y físicas de carbono (1988); los trabajos más recientes sitúan el intervalo en electrolitos orgánicos entre 3 y 20. La sabiduría convencional es que la orientación de los bordes expuestos al cristalito de grafito juega un papel en la explicación de estas diferencias. La mayoría (si no todas) de estas mediciones de  $C_H$  se basan en tres mediciones de referencia de electrodo de capacitancia y en una estimación de superficie BET y, por lo tanto, incluyen tanto la pérdida de compactación como cualquier error de medición de superficie introducido por la metodología BET. Sorprendentemente, dado que gran parte de la superficie de carbono activado está formada por microporos que no pueden aportar una capacidad de electrolito orgánico sustancial, parte de la variación experimental observada en diferentes carbonos tiene que proceder de la porosidad de material del electrodo formado.

La pérdida de compactación es la diferencia (en F/g, F/cc, o porcentaje) entre la capacitancia intrínseca de un carbono y la capacitancia *específica* tradicional de un electrodo formado de alguna manera usado como la métrica en la industria. Los expertos de la industria estiman que las pérdidas por compactación varían de un mínimo de aproximadamente el 30 % a más del 80 %. La cifra real también variará con el grosor del electrodo para cualquier material dado.

Las pérdidas por compactación se originan a partir de al menos cinco fenómenos separados. Primero, el envasado aleatorio de partículas de diferentes tamaños da como resultado huecos de materiales altamente variables. Dichos huecos son, en el mejor de los casos, largos y tortuosos, y, en el peor de los casos, están completamente separados del electrolito por restricciones aleatorias (superficie sin humedecer). Se puede mostrar que cualquier restricción menor que aproximadamente 6 nm, que surge fácilmente en la conjunción de partículas interconectadas de forma irregular que varían de unas pocas decenas de nanómetros a unas pocas micras de diámetro, da como resultado un envasado completo y, por lo tanto, se bloquea mediante iones de electrolitos solvatados adyacentes una vez que se carga en lugares en el dispositivo. Entonces no es posible ningún transporte de masa o difusión de electrolitos adicional. Investigaciones recientes han mostrado sorprendentemente que una proporción sustancial de un carbono activado típico son en realidad aglomeraciones de partículas más finas producidas mediante activación. Un estudio muestra que promedian menos de 100 nm, pero que se agrupan (debido a las fuerzas de Van der Waal) o que "decoran" partículas más grandes del tamaño de micras. El resultado es que dicha región restringida se queda localmente sin iones, ya que no existe ninguna posibilidad de un transporte masivo adicional hacia la región. La superficie de la región está subutilizada. En segundo lugar, envasar partículas de carbono más pequeñas en huecos de materiales para obtener más superficie da como resultado el desplazamiento del electrolito desde dentro del material hasta más allá del mismo, lo que aumenta la conductividad iónica y los requisitos de transporte de masa desde más allá de la superficie del electrodo, por ejemplo, desde la región del separador. En el peor de los casos, esto limita la capacitancia efectiva. En el mejor de los casos, aumenta la RC y ralentiza de forma no deseada la respuesta de frecuencia del dispositivo. Tercero, las partículas más pequeñas aumentan el número de límites de grano a través de los que la electricidad debe fluir en el electrodo. Eso reduce de forma no deseada la conductividad del electrodo, aumenta de forma no deseada su ESR y, por lo tanto, aumenta su RC. Cuarto, para superar el problema de conductividad introducido por muchas partículas pequeñas, es común añadir una proporción de partículas de carbono conductoras que no contribuyan a la superficie efectiva. Quinto, para unir una polidispersión de partículas finas e irregulares, es común añadir una proporción de un aglutinante tal como el PTFE que no contribuya a una superficie efectiva. Los electrodos experimentales indicados en la literatura científica pueden tener hasta un 10 % cada uno de carbono conductor y de aglutinante, lo que significa que solo el 80 por ciento de la masa del electrodo puede contribuir a una superficie capacitiva efectiva.

Es deseable maximizar el rendimiento de los EDLC.

Los procedimientos para producir fibra de carbono activado molida se divulgan en el documento US 5 482 906. Los electrodos compuestos que comprenden nanofibras de carbono se divulgan en el documento US 6 205 016.

**SUMARIO**

5 El presente inventor ha descubierto que, al formar un material fibroso a partir de fragmentos de fibra de carbono activado de diámetro sustancialmente similar con un diámetro de 10 micras o menos y una relación de aspecto mayor que 1 a menor que 5, se puede aumentar el rendimiento de los EDLC.

10 En otro aspecto de la presente divulgación, el presente inventor ha descubierto que el rendimiento de los EDLC también puede aumentarse usando un material fibroso formado a partir de una mezcla de (a) 50 a 95 % de una primera población de fragmentos de fibra de carbono activado y (b) una segunda población de fragmentos de fibra de carbono de diámetro sustancialmente similar o igual a la primera población y de mayor longitud que la primera población.

**BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

15 La Figura 1 es un gráfico que representa las fracciones de volumen finales  $[\Phi]$  para los envasados amorfos en función de la relación de aspecto  $[\alpha]$ . La línea continua es un ajuste teórico a partir de la ecuación de contacto aleatorio  $[\Phi] [\alpha] = 5,1$ . El recuadro muestra una vista ampliada del mismo gráfico con una relación de aspecto baja. Gráfico reproducido a partir de Physical Review E 67 051301, 051301-5 (2003).

**DESCRIPCIÓN DETALLADA**

20 A lo largo de esta descripción y en las reivindicaciones adjuntas, tienen que entenderse las siguientes definiciones:

25 El término "relación de aspecto", como se usa en referencia a una fibra o fibra de carbono, se refiere a la longitud de la fibra dividida por el diámetro de una fibra.

30 El término "pérdida de compactación", como se usa para referirse a los electrodos, se refiere a la diferencia (en F/g, F/cc, o porcentaje) entre la capacitancia intrínseca de una superficie de carbono efectiva total y la capacitancia *específica* medida tradicional.

El término "capacitancia intrínseca" se refiere a la capacitancia ideal de la superficie de carbono efectiva total cuando está completamente en doble capa.

35 El término "mesoporoso", como se usa en referencia a una fibra o fibra de carbono, describe una distribución de tamaños de poros con características de superficie en la que al menos aproximadamente el 20 % del volumen total de poros tiene un tamaño de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 nm.

40 La frase "activada catalíticamente", como se usa en referencia a una fibra o fibra de carbono, se refiere a su superficie que contiene poros en la que los poros se han introducido mediante un proceso de activación controlada catalíticamente (por ejemplo, grabado). En algunos modos de realización, las partículas de óxido metálico de un tamaño medio elegido sirven como catalizadores adecuados y al menos una porción de los óxidos metálicos permanece en o sobre las fibras después del proceso de activación.

45 El término "fibra" usado en referencia a polímeros y carbono se refiere a un material filamentosos de diámetro fino, tal como diámetros menores que aproximadamente 20 micras, y preferentemente menores que aproximadamente 10 micras, tal como el tipo que puede obtenerse usando procesos de hilado convencionales.

50 El término "nanofibra" usado en referencia a polímeros y carbono se refiere a un material filamentosos con un diámetro muy fino menor que 1 micra, y preferentemente a nanoescala (100 nanómetros o menos de diámetro), tal como el tipo que se puede obtener mediante un proceso de electrohilado.

**Fibras de carbono activado**

55 Las fibras de carbono que incorporan características de la presente invención se pueden preparar mediante cualquier proceso conocido. En general, las fibras de carbono se preparan polimerizando un monómero para formar una fibra polimérica y carbonizando al menos una porción de la fibra polimérica para proporcionar una fibra de carbono.

60 Las fibras de carbono se pueden activar usando cualquier procedimiento conocido. Por ejemplo, Kyotani, Carbon, 2000, 38: 269-286, ha resumido los procedimientos disponibles para obtener fibras de carbono mesoporosas. Hong et al., Korean J. Chem. Eng., 2000, 17 (2), 237-240, describieron una segunda activación de las fibras de carbono previamente activadas mediante una gasificación catalítica adicional. Los procedimientos preferentes para preparar fibras de carbono con mesoporosidad controlada se describen en la solicitud de EE.UU. con n.º de serie 11/211 894, presentada el 25 de agosto de 2005. Idealmente, uno debería controlar la activación de la fibra de carbono para garantizar la formación de mesoporos, como se describe en la solicitud de EE.UU. con n.º de serie

11/211 894. Sin embargo, las fibras de carbono activado formadas a partir de otros procedimientos de preparación también pueden usarse en la presente invención.

5 Las fibras de carbono activado de la presente invención comprenden diámetros de aproximadamente 10 micras o menos, en otros modos de realización de aproximadamente 5 micras o menos, en otros modos de realización de aproximadamente 1 micra o menos, en otros modos de realización de aproximadamente 500 nm o menos, en otros modos de realización de aproximadamente 100 nm o menos. El diámetro preferente depende del proceso usado para crear el material fibroso.

10 Las fibras de carbono activado de la presente invención tienen poros (es decir, no son superficies lisas). El tamaño de los poros introducidos en las superficies de las fibras y en las fibras durante la activación depende del proceso, y un modo de realización preferente es la actividad catalítica de un catalizador de óxido metálico de nanopartículas, su cantidad y/o el tamaño de sus nanopartículas, así como las condiciones de activación. En general, es deseable seleccionar tamaños de poros lo suficientemente grandes como para alojar el electrolito particular usado en un envasado óptimo de superficie, pero sustancialmente más grandes a fin de evitar reducciones innecesarias en el área total de superficie de la fibra.

15 El tamaño de poro medio varía típicamente de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 20 nm. Idealmente, el tamaño medio de los poros es de aproximadamente 3 nm a 15 nm, preferentemente de 6-10 nm.

### 20 **Fragmentos de fibra de carbono homogéneos**

25 La presente invención se basa en la realización de que se puede usar una población razonablemente homogénea de fragmentos en forma de varilla de fibras de carbono para maximizar tanto el área de superficie como la porosidad de un material fibroso formado a partir de la misma. Un primer aspecto sorprendente de la invención es que tanto los modelos matemáticos como la evidencia experimental muestran que los materiales fibrosos con bajo  $\alpha$  (varillas cortas, cilindros o fibras) pueden retroceder aleatoriamente tan densamente como las esferas. El límite teórico tridimensional de envasado aleatorio para esferas es de 0,64, conocido como límite de Bernal. Empíricamente, el límite de Bernal se mide a aproximadamente 0,63 debido a materiales experimentales no homogéneos.

30 Sorprendentemente, los cilindros con una relación de aspecto  $\alpha$  de 2 tienen una densidad de envasado  $\phi$  de aproximadamente 0,62. De forma ventajosa para ciertos materiales tales como los electrodos, tienen aproximadamente los mismos contactos de envasados aleatorios ( $5,4 \pm 0,2$ , verificados empíricamente en muchos experimentos) como esferas de volumen equivalente (y menos que para formas irregulares) pero también tienen más del doble de la superficie para un material de diámetro igual, por lo que proporcionalmente menos puntos de

35 contacto medio y una posible oclusión de superficie por unidad de superficie.

Un número regular de contactos en elementos conductores más largos con un número reducido de límites de grano total a través del material hasta la hoja colectora mejora la conducción eléctrica y reduce la ESR. Los largos y estrechos canales vacíos en los envasados de cilindros tienen ventajas de difusión de electrolitos y conductividad iónica, similares a las telas de fibra de carbono, pero sin las mismas limitaciones de la densidad de material y con un menor coste, ya que se evita el paso de tejido. Los papeles o filtros de carbono ordinarios están compuestos de una distribución de relación de aspecto altamente polidispersa de fibras en su mayoría más largas que no pueden alcanzar la misma densidad de envasado aleatorio y la superficie total. Ordinariamente, el costo de fabricación de la fibra se racionaliza usando su longitud (por ejemplo, para la resistencia a la tracción o la

40 continuidad conductiva). Sorprendentemente, la presente invención propone aprovechar solo la geometría cilíndrica en longitudes cortas. Dado que estas propiedades de envasado aleatorio son invariantes en escala, pueden extenderse predeciblemente a una segunda generación de materiales fibrosos más finos.

45 Durante la activación, las fibras de carbono pueden fragmentarse. Para la presente invención, las fibras se fragmentan además de modo que la longitud media de las fibras sea relativamente homogénea. Las fibras se pueden fragmentar usando cualquier medio conocido tal como molienda química o mecánica, y se pueden filtrar por medios tales como clasificadores de aire avanzados en distribuciones de partículas sin polidispersión excesiva, por ejemplo, una distribución de relaciones de aspecto de 1 a 5 pero concentradas dentro de 2 a 3. Por medio de contraste, una dispersión comercial típica de partículas de carbono activado es de 3 a 30 micras con una mediana de 8 micras; es altamente polidisperso. Las muchas partículas más pequeñas están diseñadas para encajar en los huecos entre las menos grandes para maximizar la superficie total, pero dando lugar a una pérdida por compactación.

50 Las fibras de carbono que incorporan las características de la presente invención se pueden dividir en fragmentos más cortos (por ejemplo, después de la carbonización y durante o después de la activación) y luego se aplican a un sustrato (por ejemplo, como una suspensión) para formar una capa similar a un papel no tejido. Se puede hacer un polvo de fragmento de fibra corta similar a partículas a partir del material más largo a granel mediante trituración, molienda, picado, molido, molienda química, etc., con una distribución de longitud de fragmento diseñada para el revestimiento posterior sobre un sustrato (por ejemplo, una superficie de electrodo).

65

En general, la población de fragmentos para el envasado aleatorio máximo tiene una longitud media de una a cinco veces el diámetro; eso es un aspecto del 1 al 5. Las relaciones de aspecto menores que 1 constituyen partículas finas que pueden "obstruir" los poros del material; las relaciones de aspecto más altas no se envasan tan densamente. Se puede seleccionar una relación de aspecto para una característica específica del dispositivo; por ejemplo, para una mayor densidad de energía, es deseable una mayor porosidad de material para permitir el transporte de masa de electrolitos (relación más alta), mientras que podría ser deseable más superficie de un envasado más denso para una densidad de energía (relación más baja). En la práctica, los procesos de molienda y cribado dan como resultado una distribución de partículas con cierta dispersión en torno al objetivo de diseño de ingeniería.

En general, a medida que se reduce el diámetro de las fibras, aumentando su superficie total, se vuelve más difícil pero menos importante lograr relaciones de aspecto de un único dígito. La densidad del envasado algo más baja se compensa con una superficie de fibra individual más alta. Para mantener la conductividad a lo largo del eje de la fibra y no introducir demasiados límites de grano, se prevé una longitud media mínima práctica. En algunos modos de realización como con fibra de 7 micras de diámetro, esta longitud puede ser de 15 micras con una relación de aspecto de en torno a dos. En algunos modos de realización con fibras de 5 micras de diámetro, puede tener una longitud de 10 micras también en una relación de aspecto 2. Para las nanofibras electrohiladas por debajo de una micra de diámetro, una longitud preferente puede permanecer en unas pocas micras para la conductividad, lo que da como resultado las relaciones de aspecto que aumentan a medida que disminuye el diámetro de la fibra. En general, sin embargo, las relaciones de aspecto para el material medio deberían permanecer por debajo de 20 para lograr una densidad de material razonable superior a aproximadamente el 50 %. Las compensaciones de ingeniería se ilustran en la Figura 1 que muestra los resultados teóricos y experimentales para los envasados monodispersos (tomados de Physical Review E27 051301 (2003).

La distribución de la relación de aspecto del polvo fibroso resultante dará como resultado un material de densidad y porosidad medias predecibles de acuerdo con estos principios de envasado aleatorio.

#### **Mezcla heterogénea de fragmentos de fibra de carbono**

También está dentro del alcance de la presente divulgación tener una mezcla multimodal de fragmentos de fibra de carbono activado. La primera población comprendería fragmentos con longitudes y diámetros razonablemente homogéneos. Otras poblaciones de fragmentos de fibra activada contendrían sustancialmente el mismo diámetro que la primera población, pero tendrían longitudes más largas y relaciones de aspecto más altas.

Como la densidad y la superficie total no dependen de forma crítica de algunos fragmentos largos (en relaciones de aspecto sustancialmente más altas) en una mezcla de unos más pequeños relativamente homogéneos, es posible tener una segunda población de fragmentos de fibra con longitudes más largas que la primera población sin afectar sustancialmente la densidad o la superficie. Técnicamente, se trata de una polidispersión bimodal o multimodal. Se pueden mezclar proporciones moderadas de fibras más largas, cada una con un promedio de 5,4 contactos por cada longitud de unos pocos diámetros. Esto tendría grandes ventajas para la conductividad del material y la ESR al proporcionar vías de conductividad semicontinua y reducir aún más las interfaces de límites de grano.

En un modo de realización, la mezcla heterogénea contiene aproximadamente de 50 a 95 % de una primera población de fragmentos sustancialmente homogéneos (no altamente polidispersos) y fragmentos de equilibrio de diámetro sustancialmente similar a la primera población, pero con longitudes más largas.

En un modo de realización, la longitud de las fibras en la segunda población es mayor que aproximadamente el doble de la longitud de la primera población; en otro modo de realización, la segunda población es cinco veces más larga. En otro modo de realización, las fibras más largas tienen una longitud media de 50, 100, 150 o 200 micras, independientemente de la primera población, correspondiendo dichas longitudes al grosor medio deseado del material del electrodo.

#### **Materiales fibrosos**

Las fibras de la presente invención pueden procesarse además para proporcionar un material de acuerdo con la presente invención compatible con los procesos convencionales de revestimiento de carbono en partículas como se describe en las patentes de EE. UU. n.º 6 627 252 y 6 631 074.

La densidad del material fibroso «similar al papel» resultante, tal como el revestimiento sobre una hoja colectora de corriente, es una propiedad de ingeniería de la longitud de los fragmentos de fibra en comparación con su diámetro (su relación de aspecto), la distribución polidispersa de las longitudes en comparación al diámetro medio, y opcionalmente después de la densificación de deposición (por ejemplo, por presión). Si la longitud se acerca al diámetro, entonces los fragmentos serán más como partículas convencionales y se envasarán más densamente con menos porosidad en el material resultante. Si la longitud es mucho mayor que el diámetro, entonces la relación de aspecto será alta y el envasado será menos denso (es decir, un vacío más poroso al material de la relación de

volumen). La relación de aspecto medio de longitud y diámetro se puede ajustar y/o se pueden usar combinaciones de diferentes relaciones para proporcionar cualquier porosidad de material (relación hueco/volumen) deseada dentro de los límites de los responsables del envasado aleatorio. En algunos modos de realización, al menos aproximadamente el 50 % del número total de fragmentos de fibra de carbono tienen una longitud que varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 micras equivalente a algunos materiales de partículas de carbono activado. En otros modos de realización, al menos aproximadamente el 50 % del número total de fragmentos tiene relaciones de aspecto inferiores a 30. En otros modos de realización, las relaciones de aspecto medias son inferiores a 20. En otros modos de realización, las relaciones de aspecto medias son inferiores a 10. En otros modos de realización, donde los diámetros de los fragmentos de fibra en o por debajo de 100 nm se parecen más a los nanotubos de carbono, al menos aproximadamente el 50 % del número total de fragmentos de fibra de carbono tienen una longitud menor que 1 micra con relaciones de aspecto menores que 20.

En algunos modos de realización, la densidad del material fibroso puede aumentarse aún más (por ejemplo, mediante una simple rodadura a presión hasta un grosor deseado o similar). En algunos modos de realización, la densidad aumenta antes de la carbonización y/o activación, y en otros modos de realización, la densidad aumenta después de la carbonización y/o activación. En algunos modos de realización, el grosor del material fibroso denso es menor o igual a aproximadamente 200 micras, en otros modos de realización, menor o igual a aproximadamente 150 micras, y en otros modos de realización, menor o igual a aproximadamente 100 micras.

## 20 **Condensadores**

Los electrodos de EDLC están hechos típicamente de carbono activado unido directa o indirectamente a un colector de corriente de hoja metálica, aunque se pueden usar óxidos metálicos. De acuerdo con la presente invención, los materiales de carbono activado preparados por los procedimientos descritos en el presente documento pueden aplicarse a colectores de corriente junto con óxidos metálicos adicionales o similares para características híbridas que incluyan pseudocapacitancia mejorada.

Un condensador que incorpora características de la presente invención incluye al menos un electrodo de un tipo descrito en el presente documento. En algunos modos de realización, el condensador comprende además un electrolito, que en algunos modos de realización es acuoso, en otros modos de realización es orgánico. En algunos modos de realización, el condensador presenta capacitancia eléctrica de doble capa. En algunos modos de realización, en particular cuando el óxido metálico residual está presente en la superficie del material fibroso de carbono activado, el condensador presenta además pseudocapacitancia.

Los EDLC de carbono convencionales con electrolitos orgánicos usan disolventes orgánicos de carbonato de propileno o acetonitrilo y una sal de fluoroborato estándar. Los EDLC, algunos de carbono y la mayoría de óxido de metal comercial usan electrolitos acuosos a base de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) o hidróxido de potasio (KOH). Cualquiera de estos electrolitos o similares se pueden usar de acuerdo con la presente invención.

Dado que los electrolitos orgánicos tienen una conductividad más baja que los electrolitos acuosos, tienen características de RC más lentas y mayores contribuciones de ESR, y alcanzan restricciones de poros de transporte de masa en geometrías sustancialmente más grandes, ya que son iones solvatados mucho más grandes. Sin embargo, dado que tienen voltajes de ruptura por encima de 3 V en comparación con 1 V con electrolitos acuosos, los compuestos orgánicos producen una mayor densidad de energía total ya que la energía total es una función del voltaje al cuadrado. Los poros de carbono y los materiales optimizados para sustancias orgánicas también funcionarían opcionalmente para electrolitos acuosos, ya que las esferas de solvatación acuosa son más pequeñas. Esto permitiría, por ejemplo, adaptar los dispositivos ultracondensadores a los requisitos de RC, independientemente de la fabricación de carbono, cambiando la densidad de envasado del electrodo a través de la relación de aspecto y cambiando el electrolito. Los dispositivos híbridos naturalmente tendrían un rango más amplio de características de RC totales, ya que combinan el EDLC con los fenómenos capacitivos de la PC. El rango práctico para su uso en vehículos eléctricos híbridos va de un valor menor que aproximadamente un segundo a mayor que aproximadamente 15 segundos, y de un valor de potencia distribuida menor que aproximadamente 0,01 segundos a mayor que aproximadamente 1 segundo.

Las fibras o fibras de carbono mesoporosas activadas, o sus fragmentos respectivos, que incorporan características de la presente invención pueden incorporarse a toda clase de dispositivos que incorporen materiales de carbono activado convencionales o que puedan modificarse de forma ventajosa para incorporar materiales de carbono fibroso de geometría de material de ingeniería, superficie, porosidad y conductividad. Los dispositivos representativos incluyen, pero no se limitan a, todo tipo de dispositivos electroquímicos (por ejemplo, condensadores; baterías, incluyendo, pero sin limitarse a, un lado de una pila de batería de hidruro de níquel y/o a ambos lados de una batería de ion-litio; pilas de combustible, y similares). Dichos dispositivos pueden usarse sin restricción en todo tipo de aplicaciones, incluyendo, pero sin limitarse a, las que potencialmente podrían beneficiarse de condensadores de alta densidad de energía y alta densidad de potencia o similares.

**REIVINDICACIONES**

1. Un electrodo que comprende:

5 un colector de corriente; y

un material fibroso que cubre al menos una porción del colector de corriente, en el que el material fibroso consiste en fragmentos de fibra de carbono activado que a) tienen un diámetro sustancialmente idéntico y b) están dispuestos como un material fibroso, y

10 en el que las relaciones de aspecto de los fragmentos de fibra de carbono activada tienen una distribución de mayor que 1 a menor que 5, en la que, para cada uno de los fragmentos de fibra de carbono activada, la relación de aspecto se define como la longitud del fragmento de fibra de carbono dividida por el diámetro del fragmento de fibra de carbono y en la que el diámetro de los fragmentos de fibra de carbono activados es de 10 micras o menos.

15 2. El electrodo de la reivindicación 1, en el que la distribución de las relaciones de aspecto de los fragmentos de fibra de carbono activado se concentra entre 2 y 3.

Figura 1

