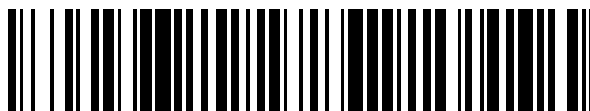


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 068**

51 Int. Cl.:

H01G 11/24 (2013.01)

H01G 11/32 (2013.01)

C09C 1/50 (2006.01)

H01M 4/1393 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2010 PCT/US2010/054388**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.05.2011 WO11053668**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2010 E 10827449 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019 EP 2497136**

54 Título: **Área de superficie alta y negros de carbono de baja estructura para aplicaciones de almacenamiento de energía**

30 Prioridad:

02.11.2009 US 257226 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.03.2020

73 Titular/es:

**CABOT CORPORATION (100.0%)
Two Seaport Lane, Suite 1300
Boston, MA 02210, US**

72 Inventor/es:

**KYRLIDIS, AGATHAGELOS;
SAWKA, RAYMOND, M.;
MOESER, GEOFFREY, D.;
KOSSYREV, PAVEL, A. y
HARDMAN, NED, J.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones:

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

ES 2 751 068 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

Área de superficie alta y negros de carbono de baja estructura para aplicaciones de almacenamiento de energía

La presente invención se refiere a negros de carbono y, particularmente, área de alta superficie, negros de carbono de baja estructura. La presente invención se refiere adicionalmente a dispositivos de almacenamiento de energía que usan estos negros de carbono. Más particularmente, el presente negro de carbono se puede utilizar en un condensador electroquímico de doble capa (EDLC), también conocido como condensador electroquímico, supercondensador o ultracondensador. El EDLC puede ser un EDLC simétrico u otras configuraciones de EDLC. La aplicación del negro de carbono descrito no se limita al EDLC, sino que también puede incluir otras áreas, incluidas, entre otras, las áreas del mercado de la energía, como las baterías y las celdas de combustible. Además, otros dispositivos que utilizan el fenómeno de la pseudocapacidad o utilizan un diseño híbrido de una batería con condensador pueden beneficiarse también de la utilización de estos negros de carbono. La presente invención también se refiere a métodos de producción de estos negros de carbono únicos y dispositivos de almacenamiento de energía hechos con ellos.

En un condensador convencional, la energía se almacena mediante la eliminación de los portadores de carga, típicamente electrones, de una placa de metal y depositándolos en otra. Esta separación de carga crea un potencial entre las dos placas, que se pueden aprovechar en un circuito externo. A diferencia de los condensadores tradicionales, los EDLC generalmente no tienen un dieléctrico convencional. En lugar de dos placas apartadas separadas por una sustancia interviniente, las EDLC pueden utilizar "placas" que en realidad son dos capas del mismo sustrato, y sus propiedades eléctricas, la llamada "doble capa eléctrica", dan como resultado la separación efectiva de la carga. a pesar de la separación física muy delgada (por ejemplo, del orden de los nanómetros) de las capas. La falta de necesidad de una capa voluminosa de dieléctrico permite el empaque de "placas" con un área de superficie mucho más grande en un tamaño dado, lo que resulta en capacidades muy altas en paquetes de tamaño práctico.

Los EDLC están disponibles fácilmente en unidades de tamaño pequeño y ligero, así como en unidades grandes. Los EDLC se utilizan en una variedad de aplicaciones en, por ejemplo, dispositivos portátiles (equipos electrónicos en miniatura), fuente de alimentación de respaldo, fuente de alimentación auxiliar para vehículos automotores y similares. Se han realizado varios estudios para comprender mejor el efecto de las propiedades del material en el rendimiento del dispositivo. En general, se desean dispositivos con menor resistencia interna o resistencia equivalente en serie (ESR). La resistencia interna de las baterías, como las baterías de plomo y ácido, depende en gran medida del estado de su carga y la temperatura del entorno en el que operan. La resistencia interna de una batería en un estado de carga de bajo nivel, por ejemplo, tiene un valor aumentado en comparación con la resistencia interna de una batería completamente cargada, y esta característica limita los parámetros de potencia de las baterías parcialmente descargadas. Los EDLC tienen una ESR extremadamente baja, que puede depender menos del estado de su carga en comparación con las baterías recargables. Además de la baja ESR, también se prefiere que el EDLC tenga simultáneamente una alta capacitancia volumétrica (capacidad eléctrica por unidad de volumen). La capacitancia volumétrica se define como la capacitancia eléctrica del material por unidad de masa, también conocida como capacitancia gravimétrica (un valor en Faradios por gramo), multiplicada por la densidad del electrodo (un valor en gramos por centímetro cúbico). La capacitancia en general aumenta al aumentar el área de superficie del material de carbono. Obtener las dos características de este dispositivo, la baja ESR y la alta capacitancia volumétrica del mismo material ha demostrado ser un desafío distinto.

Los electrodos utilizados en EDLC generalmente se fabrican formando una capa de cuerpo poroso, también conocida como membrana de electrodo o capa de membrana de electrodo (o simplemente referida aquí como un "electrodo"), en un colector de corriente, generalmente aluminio u otro sustrato conductor. Tanto el electrodo como el colector de corriente tienen conductividad electrónica. El electrodo generalmente se forma aplicando un solvente que contiene una dispersión o suspensión que contiene partículas carbonosas porosas, que generalmente son partículas de carbón activado del tamaño de micrómetros con un componente conductor agregado (aditivo conductor o relleno), que también es generalmente un material carbonoso, un aglutinante y un disolvente sobre el colector. Existen varios métodos alternativos que incluyen un proceso de extrusión en seco y prensado o compactación de los materiales secos.

Independientemente del método de producción, el electrodo final generalmente contiene aproximadamente 90-95% en peso de carbón activado, aproximadamente 5-10% en peso de aditivo conductor y algo de aglutinante polimérico. El aditivo conductor en el electrodo se usa para proporcionar suficiente conductividad electrónica al electrodo, así como para eliminar el espacio "muerto", que de otro modo debía llenarse con un electrolito, uno de los componentes más caros del EDLC. Al ajustar el contenido del aditivo conductor en el electrodo, se puede sintonizar la parte electrónica del ESR. Al mismo tiempo, la parte iónica de la conductividad (la capacidad de los iones de electrolitos para moverse hacia y desde la superficie disponible del carbono) se rige principalmente por la porosidad del carbón activado y la tortuosidad de los poros dentro del electrodo y las partículas de carbono individuales. Por lo tanto, los electrodos gruesos (espesor > aproximadamente 50 μm (μm (micrómetros))) darán lugar a un aumento de la ESR, ya que tanto las partes iónicas como las electrónicas de la ESR son más altas para los electrodos gruesos en comparación con los electrodos delgados. El uso de carbón activado para electrodos delgados, como se entiende actualmente, puede ser problemático debido a la amplia distribución del tamaño de partícula (de aproximadamente 0.1 a

aproximadamente 100 μm (μm (micrómetros))) de partículas de carbón activado. Además, obtener tanto baja ESR como alta capacitancia volumétrica del mismo material ha sido previamente problemático.

- 5 El documento US 3.959.008 divulga productos de negro de carbono de horno oxigenados para uso en tóneres xerográficos. Los negros de carbono tienen un área de superficie BET de al menos 450 m^2/g y un DBP de no más de 120 $\text{ml}/100\text{ g}$.

Resumen de la invención

- 10 La presente innovación se basa en parte en una necesidad actualmente reconocida de desarrollar un negro de carbono de alta superficie, que también tiene una estructura baja y que puede ser útil en dispositivos de almacenamiento de energía. No se considera que los negros de carbono con tales características y uso hayan estado disponibles comercialmente anteriormente, ni sus posibles beneficios en usos tales como condensadores electroquímicos se hayan realizado o apreciado completamente, hasta el desarrollo actual de tales negros de carbono y sus usos, incluido su uso como electrodos para supercondensadores y otros dispositivos de almacenamiento de energía.

Otra característica de la presente invención es proporcionar negros de carbono eléctricamente conductores que tienen alta porosidad superficial.

- 20 Otra característica más de la presente invención es proporcionar negros de carbono para supercondensadores y otros dispositivos, sistemas y usos de almacenamiento de energía, en particular negros de carbono para EDLC y los dispositivos que los incorporan.

- 25 Una característica adicional de la presente invención es proporcionar un electrodo condensador electroquímico que puede utilizar el negro de carbono único de la presente invención y que puede lograr una alta densidad de empaquetamiento y alta densidad de electrodo, para proporcionar un electrodo que tenga baja resistencia (por ejemplo, baja ESR), en combinación con una capacitancia volumétrica y/o gravimétrica aceptable, y para proporcionar un electrodo que pueda tener exclusivamente negro de carbono solo como material carbonoso, sin la necesidad de carbón activado.

- 30 Para lograr estas y otras ventajas, y de acuerdo con los propósitos de la presente invención, tal como se incorpora y se describe ampliamente aquí, la presente invención se refiere a un negro de carbono que tiene

- 35 a) un área de superficie BET de nitrógeno (BET) de 600 m^2/g a 2100 m^2/g ,
 b) un valor de CDBP en $\text{ml}/100\text{ g}$ de $(-2.8 + (b * \text{BET}))$ a $(108 + (b * \text{BET}))$, donde b es 0.087 y BET es expresado en m^2/g y
 40 c) una densidad aparente (ρ , g/cm^3) de al menos aproximadamente $0.820 + q * \text{BET}$, donde $q = -2.5 \times 10^{-4}$, como se determina a una presión de compresión (P) de 19.6 MPa (200 kgf/cm^2) en polvo de negro de carbono seco.

- Además, la presente invención se refiere a un método para fabricar un dispositivo de almacenamiento de energía que contiene el negro de carbono de la presente invención. El dispositivo de almacenamiento de energía puede ser, por ejemplo, un condensador electroquímico de doble capa (EDLC) u otro condensador electroquímico. Estos EDLC pueden proporcionar características de dispositivo que muestran baja ESR y/o alta capacitancia volumétrica y gravimétrica de EDLC que contiene negro de carbono en comparación con EDLC que contiene carbón activado.

- 50 El negro de carbono de la presente invención puede utilizarse en EDLC asimétrico y pseudo-capacitivo, y otros dispositivos de almacenamiento de energía, tales como baterías y celdas de combustible que incluyen diseños híbridos de condensador-batería, que tienen al menos uno o parte de un electrodo que contiene al menos un negro de carbono de la presente invención.

- Los electrodos fabricados de acuerdo con la presente invención pueden formarse a partir de uno o más tipos de negros de carbono presentes, o en combinación adicional con otros negros de carbono tales como productos de carbono convencionales, tales como grafito, grafeno, nanografito, negro de carbono convencional fuera del espacio de morfología divulgado en el presente documento, carbono vítreo, carbón activado, fibra de carbono, nanofibra de carbono, carbón activado, aerogeles de carbono, nanotubos de carbono, nanobarras de carbono y similares, en forma de una mezcla con el negro de carbono presente. Al formar el electrodo, típicamente, el negro de carbono se puede combinar, por ejemplo, con al menos un aglutinante.

- 60 Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son solo ejemplares y explicativas y están destinadas a proporcionar una explicación adicional de la presente invención, como se reivindica.

- 65 Los dibujos adjuntos, que se incorporan y constituyen una parte de esta solicitud, ilustran algunas de las realizaciones de la presente invención y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico que muestra los valores de CDBP (ml/100 g) y área de superficie de nitrógeno BET (m²/g) para ejemplos de los negros de carbono actuales y los negros de carbono de comparación. Los negros de carbono 1-4 de la sección de Ejemplos se indican junto con los ejemplos comparativos c1-c3 y varios productos comerciales.

Las figs. 2a, 2b y 2c muestran la densidad aparente (ρ , g/cm³) en relación con el área de superficie BET de nitrógeno (m²/g) para valores de polvo de negro de carbono seco para ejemplos de los negros de carbono actuales y los negros de carbono de comparación en diferentes presiones de compresión de 19.6 MPa (200 kgf/cm²), 49 MPa (500 kgf/cm²) y 98 MPa (1000 kgf/cm²), respectivamente. Se indican los negros de carbono 1-4 de la sección de ejemplos y los negros de carbono comparativos se indican como c1-c3.

La figura 3 es una vista esquemática de una porción de un tipo de reactor de negro de carbono, que puede utilizarse para producir los presentes negros de carbono.

La figura 4a es un gráfico que muestra el escaneo de voltametría cíclica (velocidad de escaneo de 50 mV/s) para un ejemplo del negro de carbono presente (Negro de carbono 2) con capacitancia gravimétrica (F/g) de la celda graficada frente a E (V).

La figura 4b es un gráfico que muestra la exploración por espectroscopía de impedancia (amplitud de 50 mV, polarización de 0 V) para el mismo negro de carbono presente como se referencia en la figura 4a, que muestra la resistencia en serie equivalente (ESR) a varias frecuencias obtenidas de la exploración por espectroscopía de impedancia realizada en el negro de carbono actual usando un módulo de análisis de respuesta en frecuencia (FRA).

La figura 5 es un gráfico que muestra el comportamiento de la capacitancia (F/g) en función de la frecuencia (Hz) para varias series de negros de carbono, incluido el mismo negro de carbono presente al que se hace referencia en las figuras 4a y 4b (Negro de carbono 2 - línea discontinua), y productos anteriores por separado (BP2000 - línea continua, cruces de carbón activado RP20) para comparación.

Las figuras 6 y 7 son gráficos que muestran la distribución del tamaño de poro (cm³/g-Angstrom v. Angstrom; 1 Angstrom = 0.1 nm) para un ejemplo del presente negro de carbono (Carbon Black 2) (figura 6) y un material comparativo previo c3 (Figura 7).

La figura 8 es una vista en sección transversal de un EDLC que comprende un negro de carbono.

La figura 9 muestra un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende una batería de plomo-ácido y un EDLC que comprende un negro de carbono.

Descripción detallada

Se proporciona un negro de carbono único que tiene un área de superficie alta y una estructura simultáneamente baja (por ejemplo, para un mejor empaquetamiento). Estas partículas de negro de carbono son deseables para su uso en aplicaciones de almacenamiento de energía, incluidas las aplicaciones EDLC y otros dispositivos de almacenamiento de energía. Anteriormente, no se creía que las partículas pequeñas, de gran área superficial y de baja estructura con adecuada estabilidad química y conductividad que pudieran utilizarse en EDLC estuvieran disponibles comercialmente. La mayoría de los EDLC anteriores han usado carbón activado que tiene partículas relativamente grandes (por ejemplo, un tamaño medio de partículas de alrededor de decenas de μm (micrómetros)) con una gran distribución del tamaño de partículas (por ejemplo, de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 100 μm (μm (micrómetros))). Las partículas de carbón activado con esas características son inadecuadas para la producción de electrodos delgados (< aproximadamente 10 μm (μm (micrómetros))). La presente invención incluye la característica de producir partículas pequeñas de área superficial alta que tienen un valor CDBP bajo, y que permiten una densidad de empaquetamiento más ajustada en el electrodo, así como también permiten construcciones de electrodos más delgadas. Esta característica puede mejorar el uso del presente negro de carbono en un EDLC y dar como resultado un EDLC que tenga alta capacitancia volumétrica y/o ESR reducido. La ganancia tanto de baja ESR como de la alta capacitancia volumétrica del mismo material se ha logrado mediante la utilización del presente negro de carbono. El uso del presente negro de carbono también puede aumentar la capacitancia volumétrica del EDLC debido a la mayor superficie del negro de carbono de la invención en comparación con los aditivos conductores convencionales. La capacitancia volumétrica se define como la capacidad eléctrica del material por unidad de masa, también conocida como capacidad gravimétrica (un valor en Faradios por gramo), multiplicada por la densidad del electrodo (un valor en gramos por centímetro cúbico). La capacitancia volumétrica en general aumenta al aumentar el área de superficie del material de carbono. Se considera que el uso del presente negro de carbono en un EDLC permite aumentar la capacitancia volumétrica del EDLC debido a la mayor área superficial del presente negro de carbono en combinación con sus otras características en comparación con los aditivos conductores convencionales.

De acuerdo con lo anterior, los presentes negros de carbono pueden resolver problemas o limitaciones anteriores en el rendimiento de los dispositivos de almacenamiento de energía, tal como se entiende actualmente. Los negros de

carbono actuales pueden formar al menos una parte de un electrodo para un condensador electroquímico u otro dispositivo de almacenamiento de energía, que puede tener, por ejemplo, una excelente capacitancia volumétrica y una conductividad mejorada mediante el uso de estructuras bajas y, por lo tanto, bien empacados, partículas de negro de carbono de alta superficie de la presente invención. Como se indica, la presente invención también se refiere al uso de uno o más de los negros de carbono presentes en un EDLC u otros supercondensadores. La presente invención también se refiere al uso de los negros de carbono presentes en un EDLC u otro supercondensador usado en tipos híbridos de dispositivos de almacenamiento de energía. Por ejemplo, los negros de carbono de la presente invención se pueden utilizar como aditivos para una masa activa negativa de una batería de plomo-ácido (tipo de plomo-ácido inundada o regulada por válvula) en cargas, por ejemplo, de aproximadamente 0.5% en peso a aproximadamente 10% en peso de la composición de masa activa negativa. Se pueden utilizar otras cantidades de carga fuera de este rango. El funcionamiento de las baterías de plomo ácido en condiciones de estado de carga parcial de alta velocidad puede conducir a limitaciones severas del ciclo de vida y a la aceptación de carga dinámica de las baterías debido a la acumulación progresiva de sulfato de plomo (PbSO_4) en la placa negativa. Sin desear limitarse a ninguna teoría en particular, se considera que la adición de los negros de carbono presentes a una formulación de masa activa negativa puede aumentar la conductividad general y la porosidad de la masa activa negativa, aumentar el área conductora accesible al ácido disponible para la deposición de pequeños cristales de sulfato de plomo y mejoran las características de aceptación de carga de la placa negativa. Además, y sin querer limitarse a ninguna teoría en particular, la adición de los negros de carbono actuales a una masa activa negativa puede minimizar la acumulación no deseada de PbSO_4 en la placa negativa y conducir a una aceptación de carga dinámica significativamente mejorada y un mayor número de ciclos que las baterías de plomo ácido pueden alcanzar en condiciones de operación de alta tasa de estado parcial de carga. Los negros de carbono presentes pueden ser parte de una capa de cuerpo poroso de un electrodo o parte del mismo de la estructura del condensador. La capa de cuerpo poroso se puede denominar membrana de electrodo o simplemente como electrodo en el presente documento.

La presente invención se refiere a un negro de carbono que tiene

a) un área de superficie BET de nitrógeno (BET) de $600 \text{ m}^2/\text{g}$ a $2100 \text{ m}^2/\text{g}$,

b) un valor de CDBP en $\text{mL}/100 \text{ g}$ de $(-2.8 + (b * \text{BET}))$ a $(108 + (b * \text{BET}))$, donde b es 0.087 y BET se expresa en m^2/g y

c) una densidad aparente (ρ , g/cm^3) de al menos (o al menos aproximadamente) $0.820 + q * \text{BET}$, donde $q = -2.5 \times 10^{-4}$, como se determina a una presión de compresión (P) de 19.6 MPa ($200 \text{ kgf}/\text{cm}^2$) en polvo de negro de carbono seco.

Las partículas pequeñas, de gran área superficial y baja estructura de los negros de carbono presentes pueden empaquetarse herméticamente, por ejemplo, cuando se usan en un electrodo EDLC, tienen un área superficial alta (por ejemplo, $\geq$ aproximadamente $600 \text{ m}^2/\text{g}$), y un bajo valor de CDBP (por ejemplo, $\leq 290 \text{ mL}/100 \text{ g}$). La presente morfología del negro de carbono puede comprender un espacio de morfología CDBP-BET definido en un sistema de coordenadas cartesianas (x - y), por ejemplo, como se muestra como paralelogramo ABCD en la figura 1. El área superficial de nitrógeno BET (la abscisa del gráfico) se mide de acuerdo con la norma ASTM D6556. En la Fig. 1, el valor de CDBP (la ordenada gráfica) es el valor de adsorción de ftalato de dibutilo (DBPA) para el negro de carbono determinado después de una compresión controlada, expresado en mililitros de DBPA por 100 gramos de negro de carbono comprimido. El valor de CDBP también se conoce como número de adsorción de aceite triturado (COAN). Como se usa en este documento, excepto que se indique lo contrario, el valor de CDBP se basa en el Estándar ASTM D3493-06 en forma modificada. Para los fines del presente documento, el procedimiento del método de prueba ASTM D3493-06 se usa para las mediciones de CDBP divulgadas en el presente documento con las modificaciones de que 15 g de negro de carbono se trituran en el cilindro de compresión descrito en los procedimientos del método de prueba, y 10 g de estos luego se prueban 15 g triturados en un absorptómetro utilizado para determinar el número de adsorción de aceite de acuerdo con los procedimientos del método de prueba ASTM, después de lo cual los resultados se escalan a 100 g de material.

En la figura 1, las líneas continuas y discontinuas representan el mejor ajuste lineal a los datos experimentales (cuadrados sólidos y diamantes sólidos, respectivamente). Los círculos vacíos y los diamantes representan grados comerciales de negro de carbono y negros de carbono basados en la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2009/0208751 A1. Los círculos vacíos en la fig. 1 representan materiales comerciales de negro de carbono que incluyen: negro de carbono BP2000 (Cabot Corporation), PrintexXE2 (Degussa), KETJEN EC600 (Akzo Chemie), negro de carbono VXC72 Vulcan (Cabot Corporation), BP1400 (Cabot Corporation), BP700 (Cabot Corporation), BP800 (Cabot Corporation) y VXC605 (Cabot Corporation). Estos materiales comerciales de negro de carbono representados por círculos en la figura 1 fueron analizados para CDBP de acuerdo con el método de prueba ASTM no modificado para el estándar ASTM D3493-06. Los diamantes vacíos (c_1 , c_2 y c_3) representan negros de carbono comparativos, como los realizados por los métodos divulgados en la publicación de solicitud de patente de EE. UU. No. 2009/0208751 A1, donde c_1 , c_2 y c_3 corresponden a los ejemplos 5, 2 y 3, respectivamente, de esa publicación. Los materiales mostrados en la figura 1 por los símbolos de diamante sólido y los símbolos cuadrados sólidos representan ejemplos de los negros de carbono actuales y se producen usando la metodología y el diseño del reactor como se ilustra en la sección de Ejemplos en el presente documento. Los negros de carbono indicados como

1-4 en la figura 1 corresponde a los negros de carbono 1-4 en la sección de ejemplos de este documento. Todo el negro de carbono dentro de la región del paralelogramo ABCD, incluidos los límites del paralelogramo, puede representar los negros de carbono actuales. Los límites del paralelogramo ABCD se describen mediante las siguientes ecuaciones:

$$AB: CDBP \text{ [mL/100g]} = 108 + b * BET \text{ [m}^2\text{/g]},$$

$$BC: BET = 2100 \text{ [m}^2\text{/g]},$$

$$CD: CDBP \text{ [mL/100g]} = -2.8 + b * BET \text{ [m}^2\text{/g]},$$

$$DA: BET = 600 \text{ [m}^2\text{/g]},$$

donde la pendiente $b = 0.087$. En estas ecuaciones, el asterisco “*” representa un símbolo multiplicador equivalente al símbolo matemático “x”. Está pendiente se selecciona porque los dos ajustes lineales (líneas discontinuas y continuas) a los puntos de datos experimentales (diamantes sólidos y cuadrados sólidos) producen esta misma pendiente (véase la figura 1). Las líneas AB y DA se seleccionan porque abarcan los negros de carbono descritos en este documento y no abarcan grados comerciales conocidos de negro de carbono o negros de carbono publicados previamente (círculos vacíos y diamantes vacíos, respectivamente). La línea BC se eligió como tal para proporcionar una tolerancia de medición en la determinación del área de superficie BET de nitrógeno y otras mediciones, que tienen incertidumbres que se supone que son aproximadamente del 5%. Con respecto a la línea CD, está dentro de los diseños y capacidades de producción, como se ilustra en el presente documento, producir un negro de carbono con un valor de CDBP inferior a aproximadamente 32 [mL/100 g] u otros valores. Además, está dentro de los diseños y capacidades de producción, como se ilustra en este documento, producir un negro de carbono de calidad comercial que tiene un tamaño de partícula primario de hasta aproximadamente 8 nm u otros valores. Un diámetro de partícula de 8 nm se traduce en el área de superficie $BET = 6/(p * D) \approx 400 \text{ [m}^2\text{/g]}$, donde $p = 1.89 \text{ [g/cm}^3]$ es la densidad del negro de carbono y $D = 8 \text{ nm}$ es el diámetro de primarias. Dibujar una línea a través del punto de coordenadas (CDBP=32 [mL/100g], BET=400 [m²/g]) con una pendiente $b=0.087$ da como resultado la línea CD.

Además del espacio denotado como paralelogramo ABCD en la figura 1, pueden hacerse distinciones adicionales de los presentes materiales de negro de carbono de los materiales conocidos comercialmente y los materiales de la técnica publicada, tales como la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos Núm. 2009/0208751 A1. Aunque la medición de CDBP es un método ASTM, puede que no sea universalmente adecuada para caracterizar la estructura de cada tipo de negro de carbono. Por ejemplo, algunos negros de carbono, como los que están grabados en exceso en el reactor o durante una etapa posterior al procesamiento, pueden tener una estructura frágil que puede fracturarse al seguir las condiciones de la prueba CDBP (por ejemplo, Presión de aplastamiento de 165 MPa = 24,000 psi=1682.5 kgf/cm²). Por lo tanto, los presentes materiales de negro de carbono también se pueden diferenciar de los negros de carbono anteriores considerando la densidad aparente de los negros de carbono, ρ , a diversas presiones de compresión, P , (véase la figura 2). En la Fig. 2, se muestran las densidades aparentes de los polvos secos del negro de carbono presente y los negros de carbono comparativos a diversas presiones. Las determinaciones de la densidad aparente versus la presión para los negros de carbono de estos experimentos se realizaron en el Analizador de volumen vacío dinámico DVVA4000 (Micromeritics, Norcross, GA, EE. UU.), Que mide el volumen vacío y calcula la densidad aparente de los materiales en polvo como una función de presión en el rango de 10 a 2100 kgf/cm². Para cada medición, se usa 1 gramo de materiales en polvo, que se seca antes de realizar la prueba, y se considera que la densidad del negro de carbono es de 1.9 g/cm³ para que el instrumento calcule la densidad aparente. El material en polvo se seca con calentamiento a 120°C hasta que el contenido de humedad es 1% en peso o menos, luego se almacena en un desecador hasta que se realiza la prueba. Para los fines del presente documento, se ha secado un polvo de negro de carbono “seco” o de polvo de negro de carbono “seco” de acuerdo con este procedimiento.

Como se muestra en las figuras 2a-2c, los presentes negros de carbono (símbolos sólidos) de visualización de densidad aparente superior a los negros de carbono de publicación anterior o comercial indicados (símbolos vacíos) a presiones inferiores a 49 MPa (500 kgf/cm²). Sin desear estar sujeto a ninguna teoría en particular, se considera que el negro de carbono publicado comercialmente e indicado anteriormente, que tiene una estructura alta, puede sufrir deformación del agregado de negro de carbono y posible fractura a presiones más grandes. Los resultados muestran que a las presiones de compresión más bajas, como por ejemplo 49 MPa (500 kgf/cm²) y por debajo, los presentes negros de carbono tienen una densidad aparente más elevada que los materiales comerciales o materiales divulgados en la publicación antes indicada. En la mayoría de las fabricaciones de electrodos, se ejerce una presión de compresión relativamente baja sobre el electrodo durante la fabricación, como se relaciona en la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos Núm. 2007/0148335 A1. También se observa que la densidad aparente del polvo de negro de carbono seco comprimido tenderá a diferir de la densidad de los electrodos como resultado de las fuerzas de corte utilizadas para la producción de electrodos, lo que resulta en un mejor empaquetamiento. Las líneas dibujadas en las figuras 2a y 2b se describen mediante las siguientes ecuaciones:

$$\rho \text{ [g/cm}^3\text{]} = 0.820 + q \cdot \text{BET}[\text{m}^2/\text{g}] \text{ (en } P = 19.6 \text{ MPa (200 kgf/cm}^2\text{), línea sólida en la figura 2a)}$$

$$\rho \text{ [g/cm}^3\text{]} = 0.945 + q \cdot \text{BET}[\text{m}^2/\text{g}] \text{ (en } P = 49 \text{ MPa (500 kgf/cm}^2\text{), línea punteada en la figura 2b)}$$

donde la pendiente q es igual a $q = -0.00025$ (o, -2.5×10^{-4}). Sin estar sujeto a ninguna teoría en particular, a presiones de compresión más altas, además de la posible ruptura de los agregados de negro de carbono, otro mecanismo involucrado con el aumento significativo de la densidad aparente podría ser la deformación del agregado de negro de carbono, como la flexión, que podría ser la razón por aumento de la densidad aparente de los alta estructura materiales comerciales y de vapor-grabado al agua fuerte a presiones de 98 MPa (1000 kgf/cm²) y por encima, como se muestra en la figura 2c.

También se considera que BP2000, tal como se indica en las figuras 2a)-2c), es razonablemente representativo del límite superior BET/CDBP inferior de los materiales disponibles comercialmente. Sin desear limitarse a ninguna teoría en particular, se considera que como consecuencia de la baja densidad de empaque de los materiales comerciales de negro de carbono como BP2000, la capacitancia volumétrica de estos materiales en un dispositivo EDLC es menor que la de los negros de carbono provistos aquí en.

El presente negro de carbono tiene un área de superficie BET de nitrógeno en el espacio indicado como paralelogramo ABCD en la figura 1, que es de 600 m²/g a 2100 m²/g. El área de superficie BET es de 600 a 2,100 m²/g, y puede tener o incluir, por ejemplo, uno de los siguientes rangos: de 650 a 2,050 m²/g, o de 600 a 2,000 m²/g, o de 650 a 1.950 m²/g, o de 700 a 1.900 m²/g, o de 750 a 1.850 m²/g, o de 800 a 1.800 m²/g, o de 850 a 1.750 m²/g, o de 900 a 1.700 m²/g, 950 a 1.650 m²/g; o de 1.000 a 1.600 m²/g, o de 1.050 a 1.550 m²/g, o de 1.100 a 1.500 m²/g, o de 1.150 a 1.450 m²/g, o de 1.200 a 1.400 m²/g, o de 1.250 a 1.350 m²/g, o de 1.275 a 1.325 m²/g, o de 1.275 a 1.300 m²/g. Son posibles otros rangos dentro o fuera de estos rangos.

El presente negro de carbono puede tener un valor de CDBP en el espacio indicado como paralelogramo ABCD en la figura 1, que puede ser, por ejemplo, de 50 a 290 ml/100 g, o de 60 a 290 ml/100 g, o de 70 a 280 ml/100 g, o de 80 a 270 ml/100 g, o de 90 a 260 ml/100 g, o de 100 a 250 ml/100 g, o de 110 a 240 ml/100 g, o de 120 a 230 ml/100 g, o de 130 a 220 ml/100 g, o de 140 a 210 ml/100 g, o de 150 a 200 ml/100 g, o de 160 a 190 ml/100 g, o de 170 a 180 ml/100 g. Son posibles otros rangos dentro o fuera de estos rangos.

El presente negro de carbono puede tener una combinación de área de superficie y valores de DBP triturados en el espacio indicado como paralelogramo ABCD en la figura 1, que puede ser, por ejemplo, cualquier combinación de un área de superficie BET de 600 m²/g a 2.100 m²/g y un valor de CDBP de 50 ml/100 g a 290 ml/100 g, como puede ser seleccionado de cualquier combinación de los rangos de valores BET y CDBP indicados anteriormente.

Una descripción simplificada de una partícula de negro de carbono es un agregado de varias partículas, que se denominan partículas primarias ("primarias"). El tamaño de los primarios en una partícula de negro de carbono puede variar, pero es factible la producción de negro de carbono con primarios de tamaño (diámetro) de al menos 8 nm, como, por ejemplo, con los procesos ilustrados en el presente documento. El número de primarios en el agregado también puede variar, por ejemplo, de aproximadamente una a aproximadamente unas pocas decenas o posiblemente cientos, lo que da como resultado un tamaño de partícula de negro de carbono de hasta 500 nm. El tamaño medio de partícula del negro de carbono puede ser, por ejemplo, aproximadamente 100 nm (0.1 mm (micrómetros)). El número de primarios y la disposición de ellos en la partícula de negro de carbono no solo dicta el tamaño de la partícula de negro de carbono sino también la estructura del negro de carbono.

El tamaño medio de partícula primaria está determinado por ASTM D3849-04, y puede ser, por ejemplo, inferior a 100 nm, o inferior a 75 nm, o inferior a 50 nm, o inferior a 30 nm, o inferior a 20 nm, o menos de 10 nm. Los agregados de negro de carbono pueden ser, por ejemplo, conjuntos de partículas primarias de negro de carbono que se fusionan en los puntos de contacto y no se pueden separar fácilmente por cizallamiento. El tamaño agregado promedio del negro de carbono se puede extraer del análisis de imagen TEM utilizando la técnica de imagen descrita en ASTM D3849-04. El negro de carbono puede tener un tamaño de agregado promedio que es, por ejemplo, inferior a 500 nm, o inferior a 400 nm, o inferior a 300 nm, o inferior a 200 nm, o inferior a 100 nm.

En ejemplos de tamaño de partícula primario promedio y/o un tamaño de partícula agregado promedio que el negro de carbono presente puede tener, pero no se limita a, el negro de carbono puede tener una o más de las siguientes propiedades:

a) un tamaño primario de partícula de 8 nm a 100 nm, o de 8 nm a 50 nm, o de 9 nm a 40 nm, o de 9 nm a 30 nm, o de 10 nm a 20 nm, o de 10 a 15 nm;

b) un tamaño de partícula agregado promedio de 8 nm a 500 nm, o de 20 nm a 400 nm, o de 30 a 300 nm, o de 50 nm a 250 nm, o de 75 nm a 200 nm, o de 100 nm a 175 nm, o de 125 nm a 150 nm, o de 50 nm a 70 nm, o de 55 nm a 65 nm, o de 58 nm a 62 nm. Por ejemplo, el presente negro de carbono puede tener un tamaño promedio de primarios de 8 nm a 100 nm, y un tamaño promedio de partículas de negro de carbono de aproximadamente 8 nm a 500 nm.

Con respecto a otras propiedades que los negros de carbono actuales pueden tener independientemente de a) y b), estas propiedades incluyen, pero no se limitan a, una o más de las siguientes propiedades adicionales:

- 5 c) un valor de número de yodo (ASTM D1510) de 1000 a 2200 mg/g, o de 1200 a 2000 mg/g, o de 1500 a 1900 mg/g, o de 1690 a 1710 mg/g, o de 1695 a 1700 mg/g;
- d) un porcentaje de volátiles (ASTM D1620) de 0 a 4%, o de 0.1% a 3.5%, o de 0.5% a 3%, o de 1% a 2%;
- 10 e) un porcentaje de cenizas (ASTM D1506) de 0 a 3%, o de 0.05% a 2%, o de 0.1% a 1%, o de 0.1% a 0.5%, o de 0.25% a 0.4%;
- f) un residuo de tamiz de malla 325 (máximo) (ASTM D1514) de 5 a 120 ppm, o de 10 a 50 ppm, o de 15 a 30 ppm, o de 17 a 22 ppm, o de 18 a 21 ppm, o de 19 a 20 ppm;
- 15 g) un contenido de azufre (ASTM D1619) de 0 a 0.2%, o de 0.005% a 0.1%, o de 0.01% a 0.5%, o de 0.025% a 0.25%, o de 0.045% a 0.05%; y
- h) un porcentaje de humedad (ASTM D1509) de 0 a 8%, o de 0.1% a 7%, o de 0.5% a 5%, o de 1% a 4%, o de 1% a 3%, o de 1.5% a 2.5%, o de 1.8% a 2%.

El presente negro de carbono puede tener, por ejemplo, una o más de estas propiedades a) - h). Por ejemplo, el negro de carbono de la presente invención puede tener al menos una, dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete u las ocho propiedades. El negro de carbono puede tener cualquier combinación de las propiedades a) - h).

Los presentes negros de carbono pueden ser, por ejemplo, un negro de carbono de horno. La figura 3 muestra una porción ilustrativa de un tipo de reactor de negro de carbono que puede utilizarse para producir negros de carbono de la presente invención teniendo en cuenta las condiciones del proceso descritas en el presente documento. Las condiciones del proceso y las disposiciones del reactor para la producción de los negros de carbono actuales de alta superficie y baja estructura pueden incluir las siguientes características.

En general, para hacer los únicos grados actuales de negro de carbono con un área superficial más alta y una estructura más baja, al menos en términos de valores CDBP más bajos, que los materiales de negro de carbono disponibles anteriormente, uno o más, como todos, del siguiente proceso condiciones y disposiciones del equipo 1) - 5) pueden utilizarse, incluyendo:

- 1) introducción (por ejemplo, inyección) de grandes cantidades de potasio u otros elementos del Grupo IA o iones de los mismos de la Tabla Periódica (por ejemplo, Na/Na⁺, K/K⁺, Cs/Cs⁺)
- 2) ajuste de la geometría del reactor en una ubicación a lo largo de la longitud del reactor en la dirección del flujo de la corriente de reacción, tal como disminuyendo el diámetro del reactor para reducir la recirculación,
- 3) uso de bajo contenido de azufre o materia prima sin azufre.
- 4) adición de calcio en el reactor para grabar el negro de carbono en el mismo,
- 5) inyección de agua y oxígeno aguas abajo del punto o puntos de introducción de la materia prima que produce negro de carbono, pero aguas arriba del enfriamiento rápido para aumentar la temperatura y proporcionar un ambiente húmedo.

En un aspecto, los presentes negros de carbono se producen, por ejemplo, en un reactor de negro de carbono de horno, como el representado en la figura 3, que tiene una zona 1 de combustión, que tiene una zona 2 de diámetro convergente, zona 3 de transición, sección 4 de entrada cónica, sección 5 de entrada escalonada y zona 6 de reacción. El diámetro de la zona 1 de combustión, hasta el punto donde comienza la zona 2 de diámetro convergente, se muestra como D-1; el diámetro de la zona 3, como D-2; los diámetros de entrada y salida de la zona 4 cónica como D-3 y D-4, respectivamente; los diámetros de la zona 5 de entrada escalonada como D-5, D-6, D-7; y los diámetros de la zona 6 de reacción como D-8 y D-9. La longitud de la zona 1 de combustión, hasta el punto donde comienza la zona 2 de diámetro convergente, se muestra como L-1; la longitud de la zona de diámetro convergente se muestra como L-2; la longitud de la zona de transición se muestra como L-3; la longitud de la sección cónica, zona 4, como L-4; y las longitudes de los pasos en la sección de entrada del reactor, zona 5, como L-5, L-6 y L-7. Las longitudes de la zona 6 de reacción son L-8 y L-9.

Para producir negros de carbono, se generan gases de combustión calientes en la zona de combustión 1, poniendo en contacto un combustible 13 líquido o gaseoso con una corriente 14 oxidante adecuada tal como aire, oxígeno, mezclas de aire y oxígeno o similares. Cuando se agrega oxígeno a la corriente oxidante (en el presente documento denominado "oxígeno de enriquecimiento"), se agrega para enriquecer el contenido de oxígeno del aire a niveles de

aproximadamente 21 a aproximadamente 35%. Entre los combustibles adecuados para utilizar en el contacto de la corriente oxidante en la zona 1 de combustión para generar los gases de combustión calientes se encuentran cualquiera de las corrientes de gas, vapor o líquido fácilmente combustibles tales como gas natural, hidrógeno, monóxido de carbono, metano, acetileno, alcohol, o queroseno. En general, los combustibles tienen un alto contenido de componentes que contienen carbono, en particular, hidrocarburos. Como ejemplo, la relación volumétrica de aire a gas natural utilizada para producir los negros de carbono de la presente invención puede ser de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 100:1. Para facilitar la generación de gases de combustión calientes, la corriente oxidante puede precalentarse.

La corriente de gas de combustión caliente fluye aguas abajo de las zonas 1 y 2 a las zonas 3, 4, 5 y 6. La dirección del flujo de gases de combustión calientes se muestra en la figura 3 por la flecha "F". La materia prima que produce negro de carbono se puede introducir en el punto 7 (ubicado en la zona 3). Adecuados para su uso aquí como materias primas de hidrocarburos que producen negro de carbono, que son fácilmente volatilizables en las condiciones de la reacción, son hidrocarburos insaturados tales como acetileno; olefinas tales como etileno, propileno, butileno; aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; ciertos hidrocarburos saturados; y otros hidrocarburos tales como querosenos, naftalenos, terpenos, alquitranes de etileno, reservas de ciclo aromático y similares.

Sin desear estar sujeto a ninguna teoría particular, se considera que las reducciones en las cantidades de azufre deprimen la estructura del producto de negro de carbono, como se observa en valores de CDBP reducidos en comparación con un negro de carbono hecho de manera similar en cantidades de azufre más altas. Se pueden utilizar materias primas con menor contenido de azufre. Los niveles de azufre pueden ser, por ejemplo, de 0 a aproximadamente 5% en peso, o de 0 a aproximadamente 1% en peso, o de 0 a aproximadamente 0.5% en peso, o de 0 a aproximadamente 0.1% en peso, en base a la materia prima total de rendimiento de negro de carbono utilizada en todo el proceso. Estos rangos y cantidades de niveles de azufre también pueden aplicarse a cualquier corriente de materia prima que produzca negro de carbono individual.

En general, la materia prima que produce negro de carbono se inyecta en el punto 7 en forma de una pluralidad de corrientes (no mostradas) que penetran en las regiones interiores de la corriente de gas de combustión caliente para asegurar una alta velocidad de mezcla y cizallamiento de la materia prima que produce negro de carbono por los gases de combustión calientes para descomponerse rápida y completamente y convertir la materia prima en negro de carbono.

La mezcla de materia prima que produce negro de carbono y gases de combustión calientes fluye aguas abajo a través de la zona 3 hacia las zonas 4, 5 y 6. Se puede inyectar agua en la zona 6 en el punto 8 del reactor. Sin estar obligado por ninguna teoría en particular, esta agua puede vaporizarse en vapor, lo que aumenta la concentración de especies gaseosas que pueden oxidar el carbono, lo que resulta en una mayor tasa de ataque oxidativo de la superficie del negro de carbono. Esto puede dar como resultado un negro de carbono grabado o poroso con un área de superficie más alta que proporciona los beneficios descritos anteriormente. La relación en peso de la cantidad de agua inyectada a la materia prima que produce negro de carbono es típicamente de 0 a aproximadamente 1:1, o de aproximadamente 0.1:1 a aproximadamente 1:1, o de aproximadamente 0.2:1 a aproximadamente 0.5:1, o de aproximadamente 0.3:1 a aproximadamente 0.7:1, o de aproximadamente 0.4:1 a aproximadamente 0.8:1 y similares. Esta agua (denominada en este documento "agua intermedia") se diferencia del agua de enfriamiento, ubicada en el punto 10, cuyo propósito es detener la reacción. En la Fig. 3, "A" es la distancia desde el comienzo de la zona 4 hasta el punto 8 de agua intermedio, y variará según la posición de la inyección de agua intermedia. El gas oxígeno (en este documento denominado "oxígeno intermedio") se puede agregar a la zona 6 en el punto 9. Sin estar sujeto a ninguna teoría en particular, el oxígeno puede reaccionar con especies combustibles como el monóxido de carbono e hidrógeno en el gas para aumentar la temperatura del sistema, lo que aumenta la tasa de ataque oxidativo de la superficie del negro de carbono, lo que da como resultado un negro de carbono grabado o poroso con mayor área superficial que el negro de carbono sin tratar con oxígeno gaseoso, lo que proporciona los beneficios descritos anteriormente. La relación molar de oxígeno intermedio a la cantidad de aire que se agrega a la Zona 1 puede ser de 0 a aproximadamente 1:4, o de aproximadamente 0.1:4 a aproximadamente 1:4, o de aproximadamente 0.2:4 a 0.9:4, o de aproximadamente 0.3:4 a aproximadamente 0.8:4 y similares. En la Fig. 3, "B" es la distancia desde el comienzo de la zona 4 hasta el punto 9 de oxígeno intermedio, y puede variar según la posición de la inyección intermedia de oxígeno. Como ejemplo, se puede inyectar agua y oxígeno aguas abajo del punto de introducción de la materia prima que produce negro de carbono y aguas arriba del enfriamiento, efectivo para aumentar la temperatura al menos aproximadamente un 5%, o al menos aproximadamente un 10%, o al menos aproximadamente un 15%, o al menos aproximadamente 20%, y/o aumentar el contenido de humedad al menos aproximadamente 5%, o al menos aproximadamente 10%, o al menos aproximadamente 15%, o al menos aproximadamente 20%, en el reactor con respecto a la temperatura y el contenido de humedad en el reactor sin inyectar el agua y el oxígeno y todas las demás condiciones de la misma.

Sin desear estar sujeto a ninguna teoría particular, se considera que el ajuste de la geometría del reactor (diámetro) en una ubicación entre la salida de la zona de transición 3 y la zona de reacción 6 mediante una expansión suave de la geometría del reactor para reducir la recirculación deprimir la estructura del producto de negro de carbono, como se ve en valores de CDBP reducidos en comparación con un negro de carbono hecho de manera similar en diseños de reactores más escalonados. Un método para expandir suavemente la zona de reacción es mediante el uso de una zona cónica. Por ejemplo, en la figura 3, la zona 3 de transición es seguida por una zona 4 cónica que tiene un diámetro

D-3 inicial y un diámetro D-4 final. Como ejemplo, las dimensiones D-3, D-4 y L4 de la zona cónica 4, como se muestra en la figura 3, puede estar relacionado, por ejemplo, en el que $(D-3/L4)$ puede ser de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 0.8 $(D-4/L4)$, o de aproximadamente 0.6 a aproximadamente 0.7 $(D-4/L4)$. Por ejemplo, solo como una ilustración, donde D-3 es 0.15 m, D-4 es 0.23 m y L4 es 0.46 m, entonces $(D-3/L4)$ es 0.66 $(D-4/L4)$.

El enfriamiento rápido 11 del reactor, ubicado en el punto 10, inyecta un fluido de enfriamiento rápido, que puede ser agua, y se utiliza para detener la formación adicional de negros de carbono. El punto 10 puede determinarse de cualquier manera conocida en la técnica para seleccionar la posición de un enfriamiento rápido para detener la pirólisis. En la Fig. 3, "Q" es la distancia desde el comienzo de la zona 4 hasta el punto de enfriamiento rápido 10, y variará de acuerdo con la posición del enfriamiento rápido. Para estos negros de carbono, como ejemplo, Q puede maximizarse para maximizar el tiempo disponible para el grabado para crear un área de superficie alta.

Después de que la mezcla de gases de combustión calientes y materia prima que produce negro de carbono se apaga, los gases enfriados pasan aguas abajo a cualquier aparato convencional de enfriamiento y separación mediante el cual se recuperan los negros de carbono. La separación del negro de carbono de la corriente de gas se logra fácilmente mediante un aparato convencional tal como un precipitador, un separador ciclónico o un filtro de bolsa. Esta separación puede ser seguida por granulación utilizando, por ejemplo, un granulador húmedo.

Las sustancias que contienen al menos un Grupo IA y al menos un elemento del Grupo IIA (o ión del mismo) de la Tabla Periódica pueden introducirse en el reactor. Preferiblemente, la sustancia contiene al menos un metal alcalino y al menos un metal alcalinotérreo. Los ejemplos de elementos del Grupo IA incluyen litio, sodio, potasio, rubidio, cesio o francio, o cualquier combinación de dos o más de estos. Ejemplos de elementos del Grupo IIA incluyen calcio, bario, estroncio o radio, o cualquier combinación de dos o más de estos. Las sustancias pueden ser un sólido, solución, dispersión, gas o cualquier combinación de los mismos. Se puede utilizar más de una sustancia que tenga el mismo o diferente elemento o ion del Grupo IA o Grupo IIA. Para los fines de la presente invención, las sustancias pueden ser el metal (o ión metálico) en sí mismo, un compuesto que contiene uno o más de estos elementos, que incluye una sal que contiene uno o más de estos elementos, y similares. Las sales metálicas ejemplares del Grupo IA incluyen sales orgánicas e inorgánicas, por ejemplo, sales, por ejemplo, de sodio y/o potasio, con cualquiera de cloruro, acetato o formiato, o combinaciones de dos o más de tales sales. Las sales metálicas ejemplares del Grupo IIA incluyen sales tanto orgánicas como inorgánicas, por ejemplo, sales, por ejemplo, de calcio, con cualquiera de cloruro, acetato o formiato, o combinaciones de dos o más de tales sales. Las sustancias son capaces, por ejemplo, de introducir un metal o un ion metálico en la reacción que está en curso para formar el producto de negro de carbono. Las sustancias se pueden agregar juntas, por separado, secuencialmente o en diferentes lugares de reacción. Por ejemplo, las sustancias se pueden agregar en cualquier punto antes del enfriamiento completo, incluso antes de la introducción de la materia prima que produce negro de carbono en la zona 1 o 2 (de la figura 3); durante la introducción de la materia prima productora de negro de carbono en la zona 3; después de la introducción de la materia prima productora de negro de carbono en las zonas 4-10; o cualquier paso antes de completar el enfriamiento. Se puede utilizar más de un punto de introducción de la sustancia. La cantidad de la sustancia que contiene iones metálicos o metálicos puede ser cualquier cantidad siempre que se pueda formar un producto de negro de carbono. En ciertas realizaciones preferidas, las sustancias pueden introducir iones potasio o ion potasio en combinación con iones calcio o ion calcio.

Por ejemplo, el elemento o ion del Grupo IA se puede agregar en una cantidad total de 0 a aproximadamente 1% en peso, en base a la materia prima total que produce carbono en masa. Se considera que la introducción de cantidades relativamente grandes de potasio u otros elementos o iones del Grupo IA en la reacción deprime la estructura del producto de negro de carbono, como se observa en valores de CDBP reducidos en comparación con un negro de carbono hecho de manera similar sin introducción de potasio. Sin estar sujeto a ninguna teoría en particular, la carga de los iones metálicos del Grupo IA puede proporcionar una fuerza repulsiva entre las partículas individuales de negro de carbono. Esta fuerza repulsiva puede evitar que las partículas se agreguen, disminuyendo así la estructura general del negro de carbono, como lo refleja el valor de CDBP. Para efectuar una reducción en el valor de CDBP, los elementos del Grupo IA (por ejemplo, potasio) y/o iones de los mismos se pueden agregar en una cantidad efectiva para ese resultado, por ejemplo, en cantidades de aproximadamente 0.01% en peso a aproximadamente 1% en peso, o de aproximadamente 0.05% en peso a aproximadamente 1% en peso, o de aproximadamente 0.1% en peso a aproximadamente 1% en peso, o de aproximadamente 0.2% en peso a aproximadamente 1% en peso, o de aproximadamente 0.5% en peso a aproximadamente 1% en peso, o de aproximadamente 0.05% en peso a aproximadamente 0.5% en peso, o de aproximadamente 0.05% en peso a aproximadamente 0.15% en peso, o de aproximadamente 0.05% en peso a aproximadamente 0.25% en peso, o de aproximadamente 0.05% en peso a aproximadamente 0.5% en peso, basado en la materia prima que produce carbón total utilizada en todo el proceso.

Por ejemplo, el elemento o iones del Grupo IIA se pueden agregar en una cantidad total de 0 a aproximadamente 1% en peso de la materia prima que produce carbono total en masa. Se considera que la introducción de cantidades relativamente grandes de calcio u otros elementos o iones del grupo IIA efectúa el grabado químico del negro de carbono en el reactor, lo que da como resultado un área superficial más alta en comparación con un negro de carbono hecho de manera similar sin introducción de calcio. Sin estar sujetos a ninguna teoría en particular, los iones metálicos del Grupo IIA pueden actuar de manera catalítica para aumentar la tasa de ataque oxidativo de la superficie del negro de carbono por las especies en fase gaseosa en el gas de cola. Estos efectos pueden dar como resultado un negro de carbono grabado o poroso con un área de superficie más alta que proporciona los beneficios descritos

anteriormente. Para efectuar un aumento en el área de superficie, los elementos del Grupo IIA (por ejemplo, calcio) y/o iones de los mismos se pueden agregar en una cantidad efectiva para ese resultado, por ejemplo, en cantidades de aproximadamente 0.01% en peso a aproximadamente 1% en peso, o de aproximadamente 0.05% en peso a aproximadamente 1% en peso, o de aproximadamente 0.1% en peso a aproximadamente 1% en peso, o de aproximadamente 0.2% en peso a aproximadamente 1% en peso, o de aproximadamente 0.5% en peso a aproximadamente 1% en peso, o de aproximadamente 0.05% en peso a aproximadamente 0.5% en peso, o de aproximadamente 0.05% en peso a aproximadamente 0.15% en peso, o de aproximadamente 0.05% en peso a aproximadamente 0.25% en peso, o de aproximadamente 0.05% en peso a aproximadamente 0.5% en peso, del carbono total produciendo materia prima utilizada en todo el proceso.

Las sustancias que introducen el elemento o ion del Grupo IA o con el elemento o ion del Grupo IIA pueden añadirse de cualquier manera, incluyendo cualquier medio convencional. En otras palabras, las sustancias se pueden agregar de la misma manera que se introduce una materia prima que produce negro de carbono. La sustancia se puede agregar como un gas, líquido o sólido, o cualquier combinación de los mismos. Las sustancias que contienen iones potasio/potasio e iones calcio/calcio se pueden agregar en un punto o en varios puntos, como se ilustra en el punto 12 de la figura 3, y se puede agregar como un flujo único o una pluralidad de flujos. La sustancia también o alternativamente puede mezclarse con la materia prima, combustible y/u oxidante antes y/o durante su introducción, tal como, por ejemplo, una o más de las corrientes de alimentación 7, 13 y 14 mostradas en la figura 3, o en otras ubicaciones de reactores. Los iones de potasio/potasio y los iones de calcio/calcio pueden introducirse en diferentes puntos y/o a través de inyectores separados en el reactor (no mostrado).

Las sustancias pueden añadirse en una cantidad tal que aproximadamente 200 ppm o más del elemento o ion del Grupo IA y/o el elemento o ion del Grupo IIA está presente en el producto de negro de carbono finalmente formado. Otras cantidades incluyen de aproximadamente 200 ppm a aproximadamente 20000 ppm o más y otros intervalos pueden ser de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 20000 ppm, o de aproximadamente 1000 ppm a aproximadamente 20000 ppm, o de aproximadamente 5000 ppm a aproximadamente 20000 ppm, o de aproximadamente 10000 ppm a aproximadamente 20000 ppm, o de aproximadamente 300 ppm a aproximadamente 5000 ppm, o de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 3000 ppm, o de aproximadamente 750 ppm a aproximadamente 1500 ppm, del elemento del grupo IA y/o del grupo IIA o ion presente en el producto de negro de carbono que se forma. Estos niveles pueden ser con respecto a la concentración de iones metálicos. Estas cantidades del elemento o ion del Grupo IA y/o del Grupo IIA presentes en el producto de negro de carbono que se forma pueden ser con respecto a un elemento o más de un elemento o ion del Grupo IA y/o del Grupo IIA y, por lo tanto, serían una combinación cantidad de los elementos o iones del Grupo IA y/o del Grupo IIA presentes en el producto de negro de carbono que se forma. Por lo tanto, estas cantidades pueden aplicarse solo al elemento/ion del Grupo IA o al elemento/ion del Grupo IIA.

El presente negro de carbono de alta superficie y baja estructura, que es útil para un EDLC u otro dispositivo de almacenamiento de energía, puede prepararse, por ejemplo, ajustando simultáneamente la velocidad de gas natural del quemador, la tasa de oxígeno de enriquecimiento, la tasa de materia prima, la materia prima tipo, concentración de elementos del Grupo IA en la materia prima, concentración de elementos del Grupo IIA en la materia prima, tasa y ubicación de agua intermedia, y tasa y ubicación de oxígeno intermedio para lograr las propiedades deseadas. La selección de la geometría particular del reactor descrita en el presente documento también puede ser significativa para lograr las propiedades deseadas. El área superficial del negro de carbono se puede aumentar, por ejemplo, aumentando la velocidad del gas natural del quemador, aumentando la velocidad de oxígeno de enriquecimiento, disminuyendo la velocidad de la materia prima, aumentando la concentración del elemento del Grupo IIA y/o aumentando la velocidad del agua intermedia mientras simultáneamente aumenta la tasa intermedia de oxígeno. El valor de CDBP se puede disminuir, por ejemplo, disminuyendo la velocidad de gas natural del quemador, disminuyendo la tasa de oxígeno de enriquecimiento, disminuyendo la tasa de materia prima, aumentando la concentración de elementos del Grupo IA y/o disminuyendo la tasa de agua intermedia mientras simultáneamente disminuye la velocidad de oxígeno intermedio. Los niveles exactos de cada variable requerida para crear negro de carbono con las propiedades deseadas pueden depender de la geometría del reactor y del método de inyección de cada especie en el reactor. Algunos ejemplos se describen con más detalle a continuación.

El presente producto de negro de carbono puede estar en forma de polvo o en forma finamente dividida. El presente negro de carbono también puede ser, por ejemplo, granulado, aglomerado o mezclado con cualquier otra sustancia, como partículas, líquidos, sólidos, polímeros u otros materiales. También se pueden proporcionar formas catalizadas del presente negro de carbono.

Los negros de carbono de la presente invención se pueden utilizar, por ejemplo, en un condensador, un EDLC u otro dispositivo de almacenamiento de energía. El negro de carbono puede ser, por ejemplo, parte de un electrodo. El electrodo puede estar en contacto directo con un colector de corriente, que generalmente es un metal (por ejemplo, tira, barra, etc.), como aluminio, aluminio con un revestimiento de carbono conductor delgado, aluminio grabado y aluminio con un revestimiento de AIN delgado, aunque también se contemplan otras configuraciones.

El electrodo puede comprender el presente negro de carbono y puede estar presente solo o en combinación con otros negros de carbono que están dentro o fuera de una o más de las especificaciones de propiedades identificadas aquí.

El electrodo puede contener opcionalmente otros materiales, como el carbón activado (u otras partículas porosas grandes), un polímero (como un aglutinante de polímeros, como un polímero fluorado, como el copolímero de poli (fluoruro de vinilideno-co-clorotrifluoroetileno) o polímeros similares). Las partículas porosas más grandes se describen como más grandes que aproximadamente $2\text{ }\mu\text{m}$ (micrómetros) y que tienen una porosidad tal que el área superficial es mayor que aproximadamente $1100\text{ m}^2/\text{g}$. Las partículas porosas que pueden estar contenidas en el electrodo no están específicamente limitadas y pueden tener conductividad electrónica que contribuye a la carga y descarga eléctrica. Un ejemplo de las partículas porosas aplicables es el carbón activado granular o fibroso que ha sido sometido a un tratamiento de activación. Este tipo de carbón activado incluye carbón activado a base de fenol y de cáscara de coco. Cuando cualquier carbón activado (u otra partícula porosa que no sea el negro de carbono de la presente invención) se usa con el negro de carbono de la presente invención en la capa de cuerpo poroso, se puede utilizar cualquier relación en peso del negro de carbono al carbón activado, tal como, pero no limitado a, relaciones en peso de (negro de carbono: carbón activado) de aproximadamente 99:1 a aproximadamente 1:99; o de aproximadamente 90:10 a aproximadamente 10:90; o de aproximadamente 90:5 a aproximadamente 15:85; o de aproximadamente 90:10 a aproximadamente 20:80; o de aproximadamente 85:10 a aproximadamente 25:75; o desde aproximadamente 80:20 hasta aproximadamente 30:70; o de aproximadamente 75:25 a aproximadamente 35:65; o de aproximadamente 70:30 a aproximadamente 40:60; o de aproximadamente 65:35 a aproximadamente 45:55; o de aproximadamente 60:40 a aproximadamente 50:50; y similares. Como opción, por ejemplo, menos del 50% en peso de carbón activado está presente en el electrodo (por ejemplo, menos del 40% en peso, o menos del 30% en peso, o menos del 20% en peso, o menos del aproximadamente 10% en peso, o menos de aproximadamente 5% en peso, o de aproximadamente 0.5% en peso a aproximadamente 5% en peso, de carbono activado está presente).

Por lo tanto, con la presente invención, un EDLC u otro dispositivo de almacenamiento de energía comprende un electrodo, en el que el electrodo comprende el negro de carbono de la presente invención. Con la presente invención y el hecho de que un electrodo puede consistir opcionalmente en el negro de carbono solo u opcionalmente con un muy pequeño porcentaje en peso de carbón activado como se indicó anteriormente, el electrodo puede tener un espesor delgado, lo cual es bastante ventajoso para propósitos del tamaño del total de EDLC. Por ejemplo, la capa de cuerpo poroso puede tener un espesor de aproximadamente $10\text{ }\mu\text{m}$ (μm (micrómetros)) o menos, o de aproximadamente $5\text{ }\mu\text{m}$ (micrómetros) o menos; o de aproximadamente 50 nm a aproximadamente $10\text{ }\mu\text{m}$ (micrómetros); o de aproximadamente 100 nm a aproximadamente $9\text{ }\mu\text{m}$ (micrómetros); o de aproximadamente 110 nm a aproximadamente $8\text{ }\mu\text{m}$ (micrómetros); o de aproximadamente 120 nm a aproximadamente $7\text{ }\mu\text{m}$ (micrómetros); o de aproximadamente 130 nm a aproximadamente $5\text{ }\mu\text{m}$ (micrómetros). Además, el electrodo puede tener un grosor de hasta aproximadamente 3 mm o de hasta aproximadamente 2 mm . El negro de carbono tiene una ventaja adicional sobre las aplicaciones de electrodos de carbón activado donde se puede formar una red continua y abierta debido a la estructura del negro. Debido a este marco abierto, los iones pueden moverse a las superficies dentro de la capa de cuerpo poroso mucho más rápido que si la capa de cuerpo poroso estuviera compuesta solo de carbón activado donde los iones tendrían que difundirse en aproximadamente 2 a aproximadamente $20\text{ }\mu\text{m}$ (micrómetros) partículas de carbón activado de tamaño.

Con la presente invención, un EDLC opcionalmente puede tener al menos dos electrodos, cada uno de los cuales está en contacto o adyacente a un colector de corriente, y cada electrodo está separado por un elemento separador. Cuando hay más de un electrodo, los electrodos pueden contener un negro de carbono de la presente invención o solo uno de los electrodos puede contener un negro de carbono de la presente invención. Además, cada uno de los electrodos puede contener los mismos o diferentes negros de carbono de la presente invención o cada electrodo puede contener las mismas o diferentes combinaciones globales de negro de carbono, aglutinante polimérico, carbón activado opcional u otros ingredientes.

El electrodo en EDLC puede tener una capacitancia gravimétrica (en Faradios/g), por ejemplo, de al menos aproximadamente 80 , tal como de aproximadamente 80 a aproximadamente 160 Faradios/g, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 140 Faradios/g, según lo determinado por voltametría cíclica o descarga de carga de corriente constante. Al traducir a la capacitancia gravimétrica de la celda EDLC (dos electrodos), la capacitancia de la celda se obtiene dividiendo la capacitancia del electrodo por cuatro (por ejemplo, $C_{\text{celda}} = 1/4 \cdot C_{\text{electrodo}}$). Esto también es cierto para la capacitancia volumétrica. Por lo tanto, la capacitancia gravimétrica de la celda puede tener valores, de al menos aproximadamente 20 Faradios/g, tales como de aproximadamente 20 a aproximadamente 40 Faradios/g o equivalente F/g.

Como opción, la celda (dos electrodos) puede tener una capacitancia volumétrica (en Faradios/mL o, de manera equivalente, Faradios/cc, o de manera equivalente Faradios/cm³) de al menos aproximadamente 10 F/mL , tal como de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 F/mL , tal como de aproximadamente 12 a aproximadamente 20 F/mL , que se determina en base a F/g y la densidad del electrodo.

En la presente invención, como opción, el electrodo puede tener una densidad de electrodo de al menos aproximadamente 0.3 g/cc , tal como, por ejemplo, de aproximadamente 0.3 g/cc a aproximadamente 0.9 g/cc , o de aproximadamente 0.4 g/cc a aproximadamente 0.8 g/cc , o de aproximadamente 0.5 g/cc a aproximadamente 0.7 g/cc .

En parte, la presente invención se refiere a condensadores, tales como condensadores electroquímicos, que pueden ser condensadores de estado sólido. Los condensadores pueden tener una pluralidad de electrodos y capas de electrolitos. El condensador puede ser, por ejemplo, un condensador de doble capa, o un pseudocondensador, que puede tener almacenamiento cargado derivado principalmente de la transferencia Faradic en paralelo con una doble capa. Con cada uno de estos tipos de condensadores, el negro de carbono de la presente invención puede ser parte de uno o más electrodos.

Con la presente invención, como ejemplo, el condensador puede tener al menos dos electrodos, en el que al menos un electrodo tiene presente el negro de carbono de la presente invención y también al menos una capa conductora iónica en contacto con las capas de electrodos para servir como separador y al menos un electrolito.

En la presente invención, el negro de carbono es, por ejemplo, negro de carbono eléctricamente conductor. Por lo tanto, un electrodo de la presente invención tiene o puede tener conductividad electrónica. El electrodo está en contacto con un colector de corriente. El electrodo puede formarse aplicando un licor que contiene el negro de carbono de la presente invención y, opcionalmente, otras partículas conductoras y un aglutinante, que puede unir las partículas entre sí. El contenido del aglutinante en el electrodo puede estar, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 0.5% en masa a aproximadamente 15% en masa, o de aproximadamente 1% en masa a aproximadamente 15% en masa, o más. Se pueden utilizar otras cantidades, en las que este porcentaje se basa en el peso total de la capa de cuerpo poroso.

En un ejemplo, un electrodo EDLC puede comprender el presente negro de carbono (pueden estar presentes uno o más negros de carbono de la presente invención), que pueden estar presentes solos u opcionalmente en combinación con otros negros de carbono que no tiene una o más de las especificaciones de propiedades BET, CDBP y viscosidad aparente identificadas anteriormente. El electrodo EDLC puede contener además otros materiales, tales como aditivos tensioactivos, aditivos conductores, carbón activado u otras partículas porosas grandes, y/o un polímero tal como un aglutinante polimérico, tal como un polímero fluorado, tal como poli (fluoruro de vinilideno). co-clorotrifluoroetileno) copolímero o polímeros similares. Las partículas porosas más grandes pueden tener, por ejemplo, más de 1 micrón de tamaño de partícula. Un ejemplo de las partículas porosas más grandes aplicables es el carbón activado granular o fibroso. Ese tipo de carbón activado incluye carbón activado a base de fenol y de cáscara de coco. El negro de carbono puede estar en cualquier relación de peso con respecto a los otros componentes que están incluidos en el electrodo.

La densidad del electrodo se define como la masa del electrodo dividida por el volumen del electrodo. Para esta definición, a lo largo del texto, se observa que el electrodo no incluye el colector de corriente indicado. El volumen del electrodo se define como el grosor del electrodo multiplicado por el área del electrodo. El electrodo que comprende el negro de carbono puede tener cualquier grosor. Sin desear limitarse a ninguna teoría en particular, una ventaja adicional de utilizar únicamente el negro de carbono presente o mezclas de negro de carbono con partículas de tamaño comparable puede ser la capacidad de producir electrodos más delgados, que no serían posibles con los carbonos activados debido a su distribución de tamaño de partículas (por ejemplo, de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 100 μm (micrómetros)). Un grosor de electrodo de aproximadamente 10 μm (micrómetros) o menos se puede lograr fácilmente con el uso del presente negro de carbono. Los electrodos de aproximadamente 10 μm (micrómetros) o menos pueden ser más adecuados para aplicaciones de alta potencia del EDLC, como puede verse en un diagrama de energía versus potencia como se muestra en R. Kotz et al., *Electrochimica Acta* 45, 2483-2498 (2000).

Otro beneficio del presente negro de carbono en el EDLC es el siguiente. Debido a la menor longitud de los poros dentro de las partículas de negro de carbono (por ejemplo, como resultado de los pequeños tamaños primarios del negro de carbono) en comparación con el carbón activado, los iones electrolíticos pueden acceder a la superficie de los poros dentro del negro de carbono mucho más rápidamente en comparación con el carbón activado.

Sin desear estar sujeto a ninguna teoría particular, se considera que, debido a una parte iónica mejorada de la ESR, el EDLC que contiene el negro de carbono puede funcionar más rápido en comparación con el EDLC de espesor de electrodo comparable que contiene carbón activado. Como se muestra en la sección de Ejemplos en el presente documento, la comparación de un negro de carbono presente con carbón activado (RP-20, Kuraray Chemicals) se muestra en la figura 5, que muestra que la capacitancia completa de los electrodos de negro de carbono está disponible hasta una frecuencia de 1 Hz en comparación con la frecuencia de 0.1 Hz en el caso del carbón activado. La figura 5 muestra la dependencia de la frecuencia de la capacitancia gravimétrica de Negro de carbono 2 (línea discontinua), BP2000 (línea continua) y carbón activado RP20 (cruces). Los datos para RP-20 se extrajeron de la Figura 8 de Janes et al., *Carbon* 45, 1226-1233 (2007). Los datos obtenidos para RP20 son equivalentes a los datos publicados sobre el material.

La información adicional sobre los materiales y las construcciones que se pueden utilizar en los condensadores actuales y los EDLC incluyen lo siguiente.

Como se indica, como opción, un EDLC que incluye el presente negro de carbono puede tener al menos dos electrodos, en el que al menos un electrodo incluye el negro de carbono según la presente invención.

El EDLC puede comprender un par de electrodos polarizados con superficies enfrentadas entre sí. El condensador también incluye un par de capas conductoras de electricidad que se forman respectivamente en las otras superficies de los cuerpos de los electrodos de los electrodos polarizados. Los electrodos polarizados pueden alojarse en una junta anular que está hecha de caucho eléctricamente no conductor o resina sintética. Los electrodos polarizados están separados entre sí por un separador dispuesto entre ellos. El condensador puede incluir además un par de colectores de corriente dispuestos respectivamente en las superficies externas de las capas conductoras de la electricidad en los electrodos polarizados.

El colector actual en EDLC, por ejemplo, puede ser, por ejemplo, una lámina de metal tal como lámina de aluminio. La lámina metálica se puede preparar mediante grabado o laminado utilizando técnicas convencionales para preparar los colectores actuales. Se pueden utilizar otros colectores actuales, por ejemplo, una lámina de carbono o un compuesto, metal no poroso o polímeros conductores. El colector de corriente también puede comprender un metal, como el aluminio, que se deposita sobre una lámina de carbón, como una lámina de negro de carbono extruido, mediante varios tipos de depósitos de vapor físicos o químicos, por ejemplo, la evaporación térmica del aluminio sobre una lámina de carbono. El grosor del colector puede ser generalmente cualquier grosor adecuado, tal como de aproximadamente 5 μm (micrómetros) a aproximadamente 100 μm (micrómetros), tal como de aproximadamente 10 μm (micrómetros) a aproximadamente 100 μm (micrómetros), tal como de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 μm (micrómetros), o de aproximadamente 25 a aproximadamente 40 μm (micrómetros), u otros valores de espesor.

Se puede utilizar cualquier electrolito orgánico o acuoso con los presentes electrodos de negro de carbono. Por ejemplo, sales electrolíticas orgánicas como el tetrafluoroborato de trietilmetilamonio ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$), el tetrafluoroborato de tetraetilamonio ($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$), a menudo abreviado como TEMABF₄ y TEABF₄ respectivamente, u otras sales en carbonato de propileno (FC, carbonato cíclico de 1,2-propanodiol), que tiene fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ se puede utilizar un solvente de, o un solvente de acetonitrilo (AN), que tiene fórmula molecular CH_3CN , o cualquier otro solvente apropiado como electrolito orgánico. Electrolitos acuosos pueden ser, por ejemplo H_2SO_4 , KOH u otras soluciones químicas. El electrolito puede tener cualquier molaridad apropiada.

Un separador, como un separador convencional, también se puede utilizar, por ejemplo, para separar dos electrodos entre sí. Los ejemplos de separadores incluyen, pero no se limitan a, papel poroso, películas de poliolefina porosas (por ejemplo, películas de polietileno porosas, películas de polipropileno porosas), telas porosas y similares. En un EDLC, una capa de separación puede tener, por ejemplo, un grosor en el rango de aproximadamente 12.7 μm a aproximadamente 254 μm , u otros valores de grosor.

El condensador también puede tener un diseño bipolar.

Los condensadores y componentes de los mismos que se describen en la patente de EE.UU. Nos. 5,115,378; 5,581,438; 5,811,204; 5,585,999; y 5,260,855, pueden utilizarse en la presente invención con el negro de carbono de la presente invención. Estas patentes generalmente describen componentes convencionales, que pueden utilizarse en la presente invención con respecto a electrolitos, recipientes para contener el condensador, colectores de corriente y estructuras generales de los electrodos y diseños generales de condensadores.

Cualquier aglutinante que sea capaz de unir el negro de carbono (y opcionalmente otras partículas) entre sí es apropiado para su uso en el electrodo. Los ejemplos de aglutinantes incluyen, pero no se limitan a, politetrafluoroetileno (PTFE), fluoruro de polivinilideno (PVDF), polietileno (PE), polipropileno (PP), caucho fluorado, y similares. Los ejemplos de caucho fluorado que incluyen, pero no están limitados a caucho fluorado, son caucho fluorado a base de vinilidenofluoruro de hexafluoropropileno (caucho fluorado a base de VDF-HFP), caucho fluorado a base de vinilidenofluoropropileno-tetrafluoroetileno (caucho fluorado a base de VDF-HFP), caucho fluorado a base de vinilidenofluoruro-pentafluoropropileno (caucho fluorado a base de VDF-PFP), caucho fluorado a base de vinilidenofluoruro pentafluoropropileno tetrafluoroetileno (caucho fluorado a base de VDF-PFP-TFE), caucho fluorado a base de vinilidenofluoruro perfluorometilviniléter tetrafluoroetileno (VDF-PFMVE-TFE), caucho fluorado a base de vinilidenofluoruro clorotrifluoroetileno (caucho fluorado a base de VDF-CTFE). Entre ellos, se puede utilizar un caucho fluorado preparado por copolimerización de al menos dos tipos seleccionados de VDF, HFP y TFE, y caucho fluorado a base de VDF-HFP-TFE preparado por copolimerización de los tres tipos anteriores.

La presente invención, en consecuencia, como una opción, proporciona un electrodo para un EDLC que puede tener una conductividad eléctrica global mejorada en comparación con dispositivos anteriores. El electrodo tiene más contactos eléctricos con el colector de corriente en virtud de las pequeñas partículas de negro de carbono de alta superficie. Además, las partículas pequeñas de negro de carbono de área superficial alta pueden empaquetarse de manera tal que la densidad aparente se ve solo ligeramente afectada de manera negativa (por ejemplo, aproximadamente 10% o menos de disminución), no afectada o mejorada. Por lo tanto, las pequeñas partículas de negro de carbono de alta superficie que se empaquetan de manera ajustada reemplazan al aditivo conductivo en invenciones anteriores, ya que este material es ahora la partícula pequeña que llena los vacíos entre partículas de las partículas porosas más grandes, pero las partículas pequeñas de negro de carbono de área superficial alta tienen la ventaja adicional de que la densidad de empaquetamiento aumenta de tal manera que las partículas pequeñas de

negro de carbono de área superficial alta, y altamente conductoras no disminuirán la capacitancia volumétrica del electrodo fabricado.

Si es deseable una mayor capacidad de dispersión del negro de carbono con un aglutinante, el negro de carbono puede tener uno o más grupos químicos, tales como grupos orgánicos unidos a su superficie (por ejemplo, unidos químicamente, adsorbidos, recubiertos o de otro modo presentes). Por ejemplo, el negro de carbono puede tener unido al menos un grupo orgánico que comprende un grupo aromático y/o un grupo alquilo. El grupo aromático o el grupo alquilo se pueden unir directamente al negro de carbono (por ejemplo, un átomo de carbono del grupo aromático o alquilo está unido (por ejemplo, unido) al negro de carbono). Además, y aunque normalmente no se prefiere para un EDLC simétrico, los grupos químicos en la superficie del negro de carbono pueden permitir que el negro de carbono se use en otras configuraciones, como pseudocondensadores. Por ejemplo, un grupo flúor o un grupo orgánico que contiene flúor se puede unir al negro de carbono, por ejemplo, como se describe en la Patente de Estados Unidos No. 6,522,522. Los grupos químicos, así como los métodos para unir estos grupos al negro de carbono convencional, se describen en las siguientes patentes y publicaciones de los Estados Unidos: 5,851,280; 5,837,045; 5,803,959; 5,672,198; 5,571,311; 5,630,868; 5,707,432; 5,554,739; 5,689,016; 5,713,988; WO 96/18688; WO 97/47697; y WO 97/47699. Los grupos orgánicos, que pueden unirse al negro de carbono, pueden ser grupos donadores de electrones y/o receptores de electrones. Alternativamente, los grupos orgánicos, que pueden unirse al negro de carbono pueden incluir grupos donadores de electrones y/o grupos receptores de electrones. Otra posibilidad más es que los grupos donadores de electrones y/o receptores de electrones se puedan asociar con la superficie del negro de carbono como contra iones. Los grupos orgánicos que están unidos al negro de carbono podrían ser moléculas pequeñas, oligómeros o polímeros simples. Los ejemplos de tales grupos donadores y aceptores de electrones incluyen, pero no se limitan a, quinonas sustituidas o no sustituidas; grupos organometálicos, tales como metalocenos sustituidos o no sustituidos (por ejemplo, ferrocenos); tiofenos/furanos/pirrol/carbazoles sustituidos o no sustituidos; tetratrafalvaleno sustituido o no sustituido; y/o aminas aromáticas sustituidas o no sustituidas, por ejemplo, tri-fenilaminas. Los ejemplos de grupos donadores y aceptores de electrones poliméricos incluyen, pero no se limitan a, politiofenos, poliacetilenos, polifenilvinilinos, polianilinas y polivinilcarbazoles.

Los grupos orgánicos que pueden unirse al negro de carbono pueden ser al menos uno o más grupos iónicos o ionizables o ambos. Los grupos funcionales iónicos o ionizables que forman aniones o grupos aniónicos incluyen, por ejemplo, grupos ácidos o sales de grupos ácidos. Ejemplos de grupos orgánicos que son de naturaleza aniónica incluyen, pero no están limitados a, $-C_6H_4-COOX^+$; $-C_6H_4-SO_3^-X^+$; $-C_6H_4-(PO_3)_2^-2X^+$; $-C_6H_2-(COO-X^+)_3$; $-C_6H_3-(COO-X^+)_2$; $-(CH_2)_2-(COO-X^+)$; $-C_6H_4-(CH_2)_2-(COO X^+)$, en donde X^+ es cualquier catión como Na^+ , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y similares. Como reconocen los expertos en la técnica, X^+ puede formarse in situ como parte del proceso de fabricación o puede asociarse con el grupo aromático o alquilo a través de un proceso típico de intercambio de sales o intercambio iónico. La amina representa ejemplos de grupos funcionales ionizables que forman cationes o grupos catiónicos. Los grupos de amonio cuaternario, los grupos de fosfonio cuaternario y los grupos de sulfonio también representan ejemplos de grupo catiónico. Los ejemplos de grupos orgánicos que son de naturaleza catiónica incluyen, entre otros, $-C_6H_4N(CH_3)_3^+ Y^-$, $-C_6H_4COCH_2N(CH_3)_3^+ Y^-$, $-C_6H_4(NC_5H_5)^+ Y^-$, $-(C_5H_4N)C_2H_5^+ Y^-$, $-(C_3H_5N_2)^+ Y^-$ (imidazoles), $-(C_7H_7N_2)^+ Y^-$ (indazoles), $-C_6H_4COCH_2(NC_5H_5)^+ Y^-$, $-(C_5H_4N)CH_3^+ Y^-$, y $-C_6H_4CH_2N(CH_3)_3^+ Y^-$, en donde Y^- es cualquier haluro o un anión como RSO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , OH_3^- , CH_3COO^- y similares; o combinaciones de los mismos, en donde R es un grupo alquilo o aromático. Como se reconoce por los expertos en la técnica, Y^- se puede formar in situ como parte del proceso de fabricación o puede estar asociada con el grupo aromático o alquilo a través de un proceso típico de intercambio de sal o de intercambio iónico.

Se permite generalmente cualquier nivel de tratamiento físicamente permitido de grupos químicos (por ejemplo, grupos orgánicos) con el negro de carbono. El nivel de tratamiento de los grupos químicos con el negro de carbono, que puede expresarse en términos de $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ de carbono, del grupo químico (por ejemplo, grupo orgánico) en el negro de carbono puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 0.1 a aproximadamente $10 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ o más.

El negro de carbono en los presentes electrodos puede tener un tipo de grupo químico (por ejemplo, grupo orgánico) unido o más de un tipo de grupo químico unido a su superficie. En otras palabras, se puede utilizar negro de carbono modificado con tratamiento doble o múltiple. Además, se puede utilizar una mezcla de negros de carbono modificados que tienen diferentes grupos químicos unidos.

Los presentes negros de carbono se pueden procesar posteriormente después de salir del reactor tal como se muestra en la figura 3, por ejemplo, mediante lavado con agua o ácido, tratamiento térmico y/o tratamiento molecular químico, y así sucesivamente, siempre que permanezcan dentro del espacio morfológico del paralelogramo ABCD en la figura 1, y aunque el relativo La posición del negro de carbono dentro del espacio ABCD puede cambiar. Por ejemplo, el presente negro de carbono se puede procesar posteriormente para eliminar impurezas, como ciertos minerales y moléculas de superficie de hidrocarburos, o para grafitizar el negro de carbono hasta cierto punto. Además, siempre que el procesamiento posterior no elimine el negro de carbono del espacio ABCD de la figura 1, que se denota por el paralelogramo ABCD, y/o el espacio de densidad aparente en o por encima de las líneas dibujadas en las figuras 2a y 2b, se puede utilizar ese tipo de postprocesamiento y el producto de negro de carbono postprocesado resultante es un negro de carbono presente. El procesamiento posterior también puede posiblemente cambiar la posición relativa del grado de negro de carbono que está sujeto al procesamiento posterior dentro del espacio paralelogramo ABCD en la figura 1 y/o por encima de la línea definida por la ecuación indicada anteriormente para la figura 2a. El procesamiento

posterior puede ser un simple procedimiento de lavado con agua (caliente o fría) o ácido o un tratamiento térmico. Las temperaturas del tratamiento térmico pueden ser tales que pueden dar lugar a una cierta grafitización del negro de carbono. Con cualquier grafitización, el negro de carbono debe permanecer en el paralelogramo ABCD. Alternativamente, las temperaturas pueden ser tales que no den como resultado ninguna grafitización adicional, como, por ejemplo, por debajo de aproximadamente 1100°C, tal como se relaciona en D.H. Everett, et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 82, 2915-2928 (1986). El tratamiento térmico puede realizarse, por ejemplo, en una atmósfera inerte, como argón o nitrógeno.

El electrodo que contiene el negro de carbono y opcionalmente otros componentes se puede formar, por ejemplo, recubriendo el colector de corriente con una dispersión líquida que contiene estos componentes como una formulación de dispersión. Los líquidos ejemplares incluyen, pero no se limitan a, solventes de base orgánica, tales como solventes a base de cetona como metiletilcetona o metilisobutilcetona, y solventes acuosos. Otros ejemplos son agua y N-metil pirrolidona (NMP).

En general, cualquier formulación de dispersión, que contenga un negro de carbono presente, y preparación y procesamiento de dispersión, se puede utilizar como parte de la fabricación del electrodo. La formulación de dispersión puede comprender varios componentes: negro de carbono, aglutinantes, agentes dispersantes, modificadores de la reología, disolventes, etc. Esta formulación de dispersión puede ser, por ejemplo, en forma de suspensión. La temperatura puede controlarse durante la mezcla de dispersión de 15 a 45°C u otros rangos. La mezcla se puede realizar a través de un proceso de alto cizallamiento, etc., donde el dispositivo de mezcla puede ser un estator de rotor, un molino horizontal, una bocina sónica, un baño sónico, una cuchilla de cubierta y similares. Se puede lograr cualquier viscosidad de la dispersión eligiendo el contenido de masa apropiado de partícula en la dispersión, y esta viscosidad se elige en base al método de aplicación de la dispersión. Los ejemplos del método de recubrimiento incluyen, por ejemplo, un método de laminación por extrusión, un método de cuchilla rascadora, un método de recubrimiento por huecogrado, un método de recubrimiento inverso, un método de recubrimiento aplicador y un método de serigrafía.

En referencia a la figura 8, se muestra un EDLC 10 que incluye un negro de carbono presente. EDLC 10 tiene un cuerpo 11 envolvente no conductor, un par de electrodos 12 y 13 de carbono, una capa 14 separadora porosa electrónica, un electrolito 15, un par de capas 16 y 17 conductoras que son colectores de corriente y cables 18 y 19 eléctricos, que se extienden desde los colectores 16 y 17 de corriente. Uno de los pares de colectores 16 y 17 de corriente está unido a la parte posterior de cada electrodo 12 y 13. Los electrodos 12 y 13 pueden representar cada uno una pluralidad de electrodos siempre que los electrodos sean porosos al flujo de electrolitos. Los electrodos 12 y 13 pueden ser, por ejemplo, electrodos de polvo de carbón, electrodos de polvo de carbón activado o combinaciones de ambos, que comprenden un negro de carbono presente. Los electrodos 12 y 13 pueden comprender una matriz que incluye el aglutinante 22 polimérico y el polvo 23 de carbono, que se indican solo a modo de ilustración aquí y no están dibujados a escala en esta figura. Como se indica, el electrodo puede formarse, por ejemplo, a partir de una formulación de dispersión que comprende aglutinante polimérico, el negro de carbono y disolvente, que puede aplicarse en forma de suspensión en los colectores actuales. Como se indicó, los colectores 16 y 17 actuales pueden ser, por ejemplo, capas delgadas de papel de aluminio u otros materiales conductores adecuados. El separador 14 electrónico se coloca entre los electrodos 13 y 14 de carbono opuestos. El separador 14 electrónico puede estar hecho, por ejemplo, de un material poroso que actúa como un aislante electrónico entre los electrodos 12 y 13 de carbono. El separador 14 electrónico mantiene los electrodos 12 y 13 opuestos fuera de contacto entre sí. El contacto entre los electrodos podría provocar un cortocircuito y un rápido agotamiento de las cargas almacenadas en los electrodos. La naturaleza porosa del separador 14 permite el movimiento de iones en el electrolito 15. En aquellas realizaciones en las que las capas del separador pueden estar en contacto con el material sellador, pueden tener una porosidad suficiente para permitir el paso del sellador y pueden ser resistentes a los componentes químicos en el sellador. El cuerpo 11 de cerramiento puede ser, por ejemplo, cualquier medio de cerramiento conocido usado comúnmente o adecuado para EDLC. El EDLC 10 de la figura 8 puede tener una celda 20 bipolar de doble capa que comprende las características indicadas. Las celdas EDLC que comprenden los presentes negros de carbono se pueden apilar en serie (no se muestra), como en disposiciones convencionales útiles para este propósito. Una o más celdas EDLC que comprenden los presentes negros de carbono también se pueden utilizar en combinación con celdas que contienen diferentes negros de carbono u otros polvos o materiales conductores.

Los diversos diseños y materiales de EDLC establecidos en las Publicaciones de Solicitud de Patente de EE. UU. Nos. 2002/0012224 y 2004/0085709, y las Patentes de EE. UU. Nos. 5,646,815, 6,804,108 y 7,236,349, pueden utilizarse, por ejemplo, con el presente negro de carbono.

Los presentes negros de carbono también se pueden utilizar en otros diversos dispositivos de almacenamiento de energía, que incluyen, por ejemplo, el uso como aditivo conductivo de electrodos en baterías, como soporte de catalizador en celdas de combustible, y el uso en dispositivos híbridos de almacenamiento de energía, que son dispositivos (también conocidos como supercondensadores asimétricos o baterías/supercondensadores híbridos) que combinan electrodos de batería y electrodos EDLC en una celda. Por ejemplo, los dispositivos híbridos de almacenamiento de energía de plomo-carbono emplean electrodos positivos de batería de plomo-ácido y electrodos negativos de supercondensador como se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. Nos. 6,466,429; 6,628,504; 6,706,079; 7,006,346; y 7,110,242. Además, el EDLC se puede utilizar para complementar una batería para mejorar la vida útil del ciclo de la batería al utilizar el EDLC como un componente sensible a la potencia (ver Figura 9). La figura

9 muestra un dispositivo 30 que comprende una batería 31 de plomo ácido y un EDLC 32 con un negro de carbono presente en una arquitectura paralela. El EDLC 32 puede conectarse operativamente con un procesador de potencia independiente (no mostrado). Tal configuración o presente EDLC solo puede utilizarse, por ejemplo, como una fuente de energía para arrancar motores de combustión interna, un dispositivo de accionamiento auxiliar en vehículos híbridos, una fuente de alimentación para medios de comunicación estacionarios y móviles, una fuente de alimentación de vehículos eléctricos, una fuente de alimentación de equipos electrónicos y similares. Un dispositivo actual, o solo EDLC presente, puede utilizarse, por ejemplo, como un dispositivo de almacenamiento y energía en ordenadores portátiles, netbooks, teléfonos móviles, teléfonos celulares, teléfonos navegables por Internet, teléfonos de Internet, dispositivos asistentes digitales personales (PDA), reproductor de medios digitales portátiles (tamaño de la palma de la mano) y dispositivos de disco duro, cámaras digitales, videocámaras digitales (videocámaras) o similares y cualquier combinación de los mismos.

La presente invención incluye los siguientes aspectos/realizaciones/características en cualquier orden y/o en cualquier combinación:

1. La presente invención se refiere a un negro de carbono que tiene:

a) un área de superficie BET de nitrógeno (BET) de 600 m²/g a 2100 m²/g;

b) un valor de CDBP en ml/100 g de t (-2.8 + (b* BET)) a (108 + (b* BET)), donde b es 0.087 y BET se expresa en m²/g; y

c) una densidad aparente (p, g/cm³) de al menos 0.820 + q*BET, donde q = -2.5 x 10⁻⁴, como se determina a una fuerza de compresión (P) de 19.6 MPa (200 kgf/cm²) en polvo de negro de carbono seco.

2. El negro de carbono de cualquier realización/característica/aspecto anterior o siguiente, que tenga

a) un tamaño medio de primarios de 8 a 100 nm; y

b) un tamaño promedio de partículas de negro de carbono de 8 a 500 nm.

3. El negro de carbono de cualquier realización/característica/aspecto anterior o siguiente, que tiene un valor de CDBP de 50 ml/100 g a 300 ml/100 g.

4. El negro de carbono de cualquier realización/característica/aspecto anterior o siguiente, que además tiene una o más de las siguientes propiedades:

a) un tamaño medio de partícula primaria de 8 nm a 100 nm;

b) un tamaño de partícula agregado promedio de 8 nm a 500 nm;

c) un valor de índice de yodo de 1000 mg/g a 2200 mg/g;

d) un porcentaje de volátiles de 0 a 4%;

e) un porcentaje de cenizas de 0 a 3%;

f) un residuo de tamiz de malla 325 (máximo) de 5 ppm a 120 ppm;

g) un contenido de azufre de 0 a 0.2%; y

h) un porcentaje de humedad de 0 a 8%.

5. El negro de carbono de cualquier realización/característica/aspecto anterior o siguiente, que tenga al menos cuatro de dichas propiedades a) - h).

6. El negro de carbono de cualquier realización/característica/aspecto anterior o siguiente, que tiene unido al menos un grupo orgánico.

7. El negro de carbono de cualquier realización/característica/aspecto anterior o siguiente, que tiene unido al menos un grupo orgánico que comprende un grupo aromático o un grupo alquilo, en el que dicho grupo aromático o grupo alquilo está unido directamente a dicho negro de carbono.

8. El negro de carbono de cualquier realización/característica/aspecto anterior o siguiente, que tiene unido al menos un grupo orgánico que comprende un grupo donador de electrones, un grupo aceptor de electrones, o ambos.

9. Un método para fabricar un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende formar un electrodo o una parte del mismo que comprende el negro de carbono de cualquier realización/característica/aspecto anterior o siguiente.

- 5 10. Un método para fabricar un dispositivo de almacenamiento de energía de cualquier realización/característica/aspecto anterior o siguiente, en el que dicho dispositivo de almacenamiento de energía es un EDLC.

10 La presente invención puede incluir cualquier combinación de estas diversas características o realizaciones anteriores y/o inferiores como se establece en oraciones y/o párrafos. Cualquier combinación de características divulgadas en el presente documento se considera parte de la presente invención y no se pretende ninguna limitación con respecto a las características combinables.

15 La presente invención se aclarará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que pretenden ser solo ejemplares de la presente invención. A menos que se indique lo contrario, todas las cantidades, porcentajes, proporciones y similares utilizados en este documento son en peso.

EJEMPLOS

20 Ejemplo 1:

Preparación de Negro de carbono

25 Se prepararon cuatro ejemplos de negros de carbono en un reactor como se describió anteriormente y se muestra en la figura 3, utilizando una materia prima líquida que tiene las propiedades establecidas en la Tabla 1 y las condiciones y geometría del reactor establecidas en la Tabla 2. Se empleó gas natural como combustible para la reacción de combustión. Se utilizó una solución acuosa de acetato de potasio como material que contiene metal del Grupo IA, y se mezcló con una materia prima líquida antes de la inyección en el reactor en la zona 3 (con referencia a la figura 3).
30 Se utilizó una solución acuosa de acetato de calcio como material que contiene metal del Grupo IIA, y también se mezcló con la materia prima líquida antes de la inyección en el reactor en la zona 3 (con referencia a la figura 3). La reacción se interrumpió con agua purificada por ósmosis inversa.

Tabla 1: Propiedades de la materia prima

Tipo de materia prima	FS-A	FS-B
Hidrógeno (% en peso)	6.97	8.63
Carbón (% en peso)	91.64	90.68
Azufre (% en peso)	0.81	<0.01%
Nitrógeno (% en peso)	0.35	0.04
Oxígeno (% en peso)	0.23	0.65
Gravedad Específica a 60 °F [ASTM D-287]	1.1029	1.0292

35

Tabla 2: Geometría del reactor y condiciones de operación

Parámetros/Negro de carbono No.	1	2	3	4
D-1 (m)	0.18	0.18	0.18	0.18
D-2 (m)	0.13	0.11	0.11	0.11
D-3 (m)	NA	0.15	0.15	0.15
D-4 (m)	NA	0.23	0.23	0.23
D-5 (m)	0.69	0.23	0.23	0.23
D-6 (m)	NA	0.46	0.46	0.46

ES 2 751 068 T3

D-7 (m)	NA	0.69	0.69	0.69
D-8 (m)	0.91	0.91	0.91	0.91
D-9 (m)	0.69	0.69	0.69	0.69
L-1 (m)	0.61	0.61	0.61	0.61
L-2 (m)	0.30	0.30	0.30	0.30
L-3 (m)	NA	0.23	0.23	0.23
L-4 (m)	NA	0.46	0.46	0.46
L-5 (m)	0.38	1.60	1.60	1.60
L-6 (m)	NA	1.60	1.60	1.60
L-7 (m)	NA	1.60	1.60	1.60
L-8 (m)	9.48	7.88	7.88	7.88
L-9 (m)	8.00	8.00	8.00	8.00
A (m)	NA	NA	NA	2.9
B (m)	NA	NA	4.6	4.6
Q (m)	13.6	16.8	16.8	16.8
Aire de Combustión (nm ³ /h)*	1600	1600	1600	1600
Aire de Combustión precalentado(K)	773	773	773	773
Enriquecimiento de Oxígeno en Aire de Combustión (%)	29	25	20.9	20.9
Quemado de Gas Natural (nm ³ /h)*	204	167	132	132
Tipo de materia prima	FS-A	FS-B	FS-B	FS-B
Diámetro de Orificio de Inyección de Materia Prima (cm)	0.094	0.071	0.071	0.071
No. de Orificios de Inyección de Materia Prima	4	6	6	6
Velocidad de Materia Prima (kg/h)	468	317	252	252
Temp. de Materia Prima (K)	448	443	438	448
K ⁺ Concentración en Materia Prima (ppm)	652	558	558	558
Ca ²⁺ Concentración en Materia Prima (ppm)	668	668	668	668
Velocidad Intermedia de Agua (kg/h)	0	0	0	150
Velocidad Intermedia de Oxígeno (nm ³ /h)*	0	0	20	70
Combustión Primaria (%)**	125	125	125	125
Combustión General (%)***	37.0	41.0	43.4	49.6
Velocidad de Agua de Apagado (kg/h)	655	419	340	444
* nm ³ se refiere a metros cúbicos normales, donde "normal" se refiere al volumen de gas corregido a 25°C y 1.01 • 10 ⁵ Pa (1 atm) de presión.				

** La combustión primaria se define como el porcentaje de oxígeno agregado a la zona de combustión 1 en comparación con la cantidad total de oxígeno requerido para reaccionar estequiométricamente con el gas natural agregado a la zona de combustión 1.

*** La combustión general se define como el porcentaje de oxígeno agregado a todo el reactor en comparación con la cantidad total de oxígeno requerido para reaccionar estequiométricamente con todas las corrientes de combustible agregadas a todo el reactor.

Ejemplo 2:

Procedimiento de preparación de muestra EDLC

Los cuatro ejemplos de negro de carbono (CB) 1-4 descritos en el Ejemplo 1 se analizaron para determinar el área de superficie, la estructura y el rendimiento de EDLC. Con respecto al área de superficie y la estructura, se hace referencia a los negros de carbono 1-4 identificados por el número correspondiente en símbolos cuadrados sólidos en paralelogramo ABCD en la figura 1)

Para cada uno de los cuatro ejemplos de productos de negro de carbono (CB), se preparó una dispersión de polvo de negro de carbono seco y politetrafluoroetileno (PTFE) (disponible como solución al 60% en peso de Aldrich) en agua. El contenido sólido de dispersión no superó el 10% en peso. Después de la homogeneización, la mezcla se secó a 85°C durante 48 horas para secar el agua de modo que el contenido de humedad del negro de carbono/PTFE restante no excediera del 2% en peso. Después de moler el compuesto de negro de carbono/PTFE resultante con un mezclador comercial, el polvo de negro de carbono seco que contenía 12% en peso de PTFE se enrolló en un electrodo de 145 ± 10 µm (micrómetros) de espesor mediante una varilla de acero inoxidable. El PTFE sirvió como aglutinante. En el caso de una muestra de carbón activado de referencia (RP-20), el procedimiento fue análogo, excepto que el carbón activado se agregó adicionalmente con 10% v/t de acetileno negro (Denka) para servir como relleno conductor. Los discos de los electrodos se perforaron con un troquel circular (1.35 cm de diámetro). Se midió la masa de cada electrodo. La masa seca combinada de negro de carbono (por ejemplo, negro de carbono 1, 2, 3 o 4) y PTFE en dos electrodos variaba de 15 a 22 mg y dependía del negro de carbono. Una capa de aluminio de 200 nm evaporada térmicamente en un lado de los electrodos sirvió como colector de corriente. Antes del ensamblaje de EDLC, los electrodos se secaron durante la noche a 85°C y se sumergieron en electrolito TEMABF₄ 1.8 M/acetronitrilo (Honeywell) en una guantera durante la noche. Después de remojar, se utilizaron dos electrodos y un separador de 25 micrómetros de grosor (Celgard 2500) para ensamblar un EDLC simétrico en una celda de prueba hermética (Hohsen Corporation, Japón). A partir de las mediciones de masa y dimensiones de los electrodos, se calculó la densidad del electrodo.

Procedimientos de medición de rendimiento de EDLC

Se determinó el rendimiento de los negros de carbono 1 a 4 en un dispositivo EDLC. Se incluyeron para comparación y referencia un grado comercial de negro de carbono (BP2000, Cabot Corporation) y materiales de carbón activado (RP-20, Kuraray Chemicals), que se utilizan para aplicaciones comerciales de EDLC. También se determinó el área superficial de nitrógeno BET y el valor de CDBP de los negros de carbono de los Negros de carbono 1-4 y muestras comparativas (los negros de carbono 1-4 también se indican en la figura 1). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Las mediciones del rendimiento de EDLC se realizaron con un potenciostato-galvanostato de Autolab (Eco Chemie, Países Bajos), que también estaba equipado con un módulo de análisis de respuesta de frecuencia (FRA). La capacitancia gravimétrica de una celda EDLC se obtuvo a 2V de las exploraciones de voltametría cíclica realizadas a velocidades de exploración de 50 mV/s dividiendo la capacitancia celular $C = i/(dV/dt)$ por la masa de carbono total en la celda, donde i es la corriente medida y dV/dt es la velocidad de exploración de voltaje. Esta capacitancia también fue confirmada por las mediciones constantes de carga y descarga de corriente. La capacitancia volumétrica de la celda EDLC se calculó como el producto de la capacidad gravimétrica por la densidad del electrodo. La capacidad gravimétrica (o volumétrica) de EDLC de la celda (dos electrodos) multiplicada por un factor de cuatro produce la capacidad gravimétrica (o volumétrica) de un solo electrodo, que también se presenta en la Tabla 3.

El asterisco en la Tabla 3 significa que los electrodos preparados a partir de Negro de carbono 1 contenían 10% en peso de PTFE en comparación con otros que contenían 12% en peso de PTFE. Se considera que esta diferencia solo influye en la ESR.

Materiales	Área de superficie N2 BET	CBDP (mL/100g)	DBP (mL/100g)	Densidad de empaques de electrodos (g/cm3)	Capacitancia gravimétrica de celda @2V (F/g)	Capacitancia volumétrica de celda @2V (F/cm3)	ESA 1kHz (Ohm)	ESA 1kHz (Ohm)	Capacitancia de electrodo @2V (F/g)
	(m2/g)								
Negro de carbón 1	1358	189	195	0.58	24.5	14.21	0.31*	0.57*	98
Negro de carbón 2	1813	181	208	0.6	29.25	17.55	0.37	0.73	117
Negro de carbón 3	1853	196	216	0.56	30	16.8	0.31	0.62	120
Negro de carbón 4	1923	240	287	0.47	23.25	14.1	0.31	0.62	120
BP2000	1437	280	330	0.4	28.5	9.3	0.46	0.75	93
RP-20	1800			0.61		17.385			114

El ESR a varias frecuencias se obtuvo de los escaneos de espectroscopía de impedancia usando el módulo FRA. Un ejemplo representativo de voltametría cíclica (velocidad de exploración de 50 mV/s) y espectroscopía de impedancia (amplitud de 50 mV, polarización de 0V) determinada para el negro de carbono 2 se muestra en las FIGS. 4a y 4b. El comportamiento de la capacitancia en función de la frecuencia para el negro de carbono 2 (la presente invención) y dos negros de carbono de comparación, como se muestra en la figura 5, se obtuvo de los datos de espectroscopía de impedancia y la ecuación $C = -1/(2\pi fZ'')$, donde f es la frecuencia y Z'' es la parte imaginaria de la impedancia. La dependencia de la frecuencia de la capacitancia gravimétrica del negro de carbono 2 (línea discontinua), BP2000 (línea continua) y carbón activado RP20 (cruces) se representa en la figura 5. Los datos para RP-20 fueron referenciados de la literatura (A. Janes et al., Carbon 45, 1226-1233 (2007)), y superpuestos con los datos experimentales para Negro de carbono 2. Las medidas experimentales tomadas para RP20 fueron equivalentes a los datos publicados.

Como resulta evidente a partir de estos datos y resultados, los ejemplos de negros de carbono 1-4 que ilustran la presente invención tienen una mejora en la VSG y la capacidad gravimétrica y volumétrica comparable en comparación con la referencia de carbón activado. Estos resultados muestran que el negro de carbono presente puede utilizarse como un reemplazo directo de los carbonos activados en el EDLC. Los ejemplos actuales de negro de carbono superaron al negro de carbono comercial (BP2000) utilizado para aplicaciones de EDLC. La comparación de la capacitancia del negro de carbono presente con el carbón activado (RP-20, Kuraray Chemicals) en función de la frecuencia también demostró que la presente invención puede operar un orden de magnitud más rápido (véase, por ejemplo, la figura 5). Como se indicó, los datos para el RP-20 (representado por cruces en la figura 5) se basaron en A. Janes et al. referencia, y superpuesta con los resultados actuales. Tal comparación es válida porque la literatura y el electrodo actual utilizaron el mismo electrolito, TEMABF4 (AN), y los valores de capacitancia gravimétrica de la literatura y el electrodo actual son 115 F/g y 117 F/g (para el Negro de carbono 2 de la presente invención).), respectivamente. Las mediciones realizadas para RP-20 también han mostrado una capacidad de electrodo de 114 F/g para este material de carbón activado, como se indica en la Tabla 3.

Ejemplo 3

El área superficial, la estructura y el rendimiento de EDLC de uno de los negros de carbono de la presente invención del Ejemplo 1 (Negro de carbono 1) se determinaron y compararon con los de los negros de carbono hechos de acuerdo con los métodos divulgados en la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos Núm. 2009/0208751 A1 (c1, c2 y c3 como se muestra en la figura 1). La preparación de la muestra EDLC y los procedimientos de medición del rendimiento utilizados fueron similares a los del Ejemplo 2. Los resultados se exponen en la Tabla 4. Como se muestra en los resultados de la Tabla 4, el Negro de carbono 1 tenía características y rendimiento generales superiores con respecto al área de superficie, estructura y rendimiento de EDLC en comparación con los materiales comparativos.

Tabla 4

Materiales	Área de superficie N2 BET (m ² /g)	CDBP (mL/100g)	DBP (mL/100g)	Densidad de empaque de electrodo (g/cm ³)	Capacitancia gravimétrica de celda @2V (F/g)	Capacitancia volumétrica de celda @2V (F/cm ³)
Negro de carbono 1	1358	189	195	0.50	24.5	14.21
c1	1010	322	400	0.3	18.8	5.6
c2	1642	298	370			
c3	1627	250	278	0.41	21.9	9

Ejemplo 4

Se determinó la distribución del tamaño de poro y el volumen de poro de uno de los negros de carbono del Ejemplo 1 (Negro de carbono 2) y se comparó con los de uno de los negros de carbono (c3) hechos según los métodos descritos en la Publicación de la Solicitud de Patente de los Estados Unidos Núm. 2009/0208751 A1, y los resultados se muestran en las figuras 6 (negro de carbono 2) y 7 (c3). Las distribuciones de tamaño de poro y los volúmenes de poro se midieron por desorción de nitrógeno BJH. El método de desorción de nitrógeno BJH para medir distribuciones de tamaño de poro y volúmenes de poro se describe en ASTM 4222-03 y ASTM 4641-94, y este método se utilizó para las medidas de tamaño de poro descritas en este documento.

Como se ve a partir de una comparación de los resultados en las figuras 6 y 7, los respectivos perfiles y picos en la distribución del tamaño de poro para el negro de carbono 2 y los negros de carbono grabados al vapor son significativamente diferentes. Los resultados muestran que la distribución del tamaño de poro y las características de

volumen de poro del ejemplo del presente negro de carbono (Negro de carbono 2) fueron significativamente diferentes del negro de carbono hecho según los métodos divulgados en la publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos Núm. 2009/0208751 A1.

5 Ejemplo 5:

Se determinó la presión de propagación del agua de los negros de carbono del Ejemplo 1 y se comparó con un grado comercial de negro de carbono (BP2000, Cabot Corporation) y materiales de carbón activado (RP-20, Kuraray Chemicals), y también negros de carbono (c1 , c2, c3) fabricado de acuerdo con los métodos de la publicación de solicitud de patente de EE. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

La presión de propagación del agua se midió observando el aumento de masa de una muestra a medida que adsorbe agua de una atmósfera controlada. En la prueba, la humedad relativa (HR) de la atmósfera alrededor de la muestra aumenta de 0% (nitrógeno puro) a -100% (nitrógeno saturado de agua). Si la muestra y la atmósfera están siempre en equilibrio, la presión de propagación del agua (π_e) de la muestra se define como:

$$\pi_e = \frac{RT}{A} \int_0^{P_0} \Gamma d \ln P$$

donde R es la constante de gas, T es la temperatura, A es el área superficial de nitrógeno de la muestra, Γ es el cantidad de agua adsorbida en la muestra (convertida a moles/gm), P es la presión parcial de agua en la atmósfera y P_0 es la presión de vapor de saturación en la atmósfera. En la práctica, la adsorción de equilibrio de agua en la superficie se mide a una o (preferiblemente) varias presiones parciales discretas y la integral se estima por el área bajo la curva.

El siguiente procedimiento se utilizó para medir la presión de propagación del agua. Antes del análisis, 100 mg del negro de carbono a analizar se secan en un horno a 125°C durante 30 minutos. Después de asegurarse de que la incubadora en un instrumento DVS1 de Surface Measurement Systems (suministrado por SMS Instruments, Monarch Beach, California) se ha mantenido estable a 2 °C durante 2 horas, las tazas de muestra se cargan tanto en la cámara de muestra como en la de referencia. La HR objetivo se establece en 0% durante 10 minutos para secar las copas y establecer un valor inicial de masa estable. Después de descargar la electricidad estática y el alquitrán de la balanza, se agregan aproximadamente 8 mg de negro de carbono a la copa en la cámara de muestra. Después de sellar la cámara de muestra, se deja que la muestra se equilibre a 0% de HR. Después del equilibrio, se registra la masa inicial de la muestra. Luego, la humedad relativa de la atmósfera de nitrógeno se incrementa secuencialmente a niveles de aproximadamente 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 78, 87 y 92% HR, con el sistema en equilibrio durante 20 minutos a cada nivel de HR. Se registra la masa de agua adsorbida en cada nivel de humedad, a partir de la cual se calcula la presión de propagación del agua mediante la ecuación anterior.

Tabla 5: Presión de Dispersión de Agua

	WSP
	(mJ/m²)
Negro de carbono 1	15.5
Negro de carbono 2	11
Negro de carbono 3	12.6
Negro de carbono 4	13
BP2000	13.4
RP-20	19.3
c1	8
c2	3.3
c3	2.5

La presión de propagación del agua (WSP) es una medida de la energía de interacción entre la superficie del negro de carbono y el vapor de agua. Un WSP más bajo representa más negro de carbono hidrófobo.

- 5 Los resultados en la Tabla 5 muestran que los negros de carbono 1-4 que representan ejemplos de los negros de carbono de la presente invención tienen un WSP más alto que los negros de carbono grabados al vapor (c1, c2, c3), son comparables o más altos que el carbono BP2000 negro (BP2000, Cabot Corporation), y están más cerca en el valor de WSP a los materiales de carbón activado (RP-20, Kuraray Chemicals) que los negros de carbono fabricados de acuerdo con los métodos divulgados en la publicación de solicitud de patente de EE. UU. No. 2009/0208751 A1.
- 10 Cuando una cantidad, concentración u otro valor o parámetro se da como un rango, rango preferido o una lista de valores preferibles superiores y valores preferibles inferiores, debe entenderse que divulga específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite superior de rango o valor preferido y cualquier límite inferior de rango o valor preferido, independientemente de si los rangos se divulgan por separado. Cuando se
- 15 menciona un rango de valores numéricos en este documento, a menos que se indique lo contrario, el rango pretende incluir los criterios de valoración de los mismos, y todos los enteros y fracciones dentro del rango. Cualquier combinación de realizaciones, y/o ingredientes y/o componentes y/o propiedades que se mencionan aquí se puede hacer aquí y se considera parte de la presente invención.
- 20 Otras realizaciones de la presente invención serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la consideración de la presente especificación y práctica de la presente invención divulgada en este documento. Se pretende que la presente especificación y los ejemplos se consideren a modo de ejemplo solo con el alcance de la invención indicado por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un negro de carbono que tiene:

- 5 a) un área de superficie BET de nitrógeno (BET) de 600 m²/ga 2100 m²/g;
- b) un valor de CDBP en ml/100 g de $(-2.8 + (b \cdot \text{BET}))$ a $(108 + (b \cdot \text{BET}))$, donde b es 0.087 y BET se expresa en m²/g; y
- 10 c) una densidad aparente (ρ , g/cm³) de al menos $0.820 + q \cdot \text{BET}$, donde $q = -2.5 \times 10^{-4}$ y BET se expresa en m²/g, como se determina a una fuerza de compresión (P) de 19.6 MPa (200 kgf/cm²) en polvo de negro de carbono seco.

2. El negro de carbono de la reivindicación 1, que tiene

- 15 a) un tamaño medio de partículas primarias de 8 a 100 nm, determinado por ASTM D3849-04; y
- b) un tamaño promedio de partículas de negro de carbono de 8 a 500 nm, determinado por ASTM D3849-04.

3. El negro de carbono de la reivindicación 1, que tiene un valor de CDBP de 50 ml/100 g a 290 ml/100 g.

20 4. El negro de carbono de la reivindicación 1, que además tiene una o más de las siguientes propiedades:

- a) un tamaño medio de partícula primaria de 8 nm a 100 nm;
- 25 b) un tamaño de partícula agregado promedio de 8 nm a 500 nm;
- c) un valor de índice de yodo de 1000 mg/ga 2200 mg/g;
- d) un porcentaje volátil de 0 a 4%;
- 30 e) un porcentaje de cenizas de 0 a 3%;
- f) un residuo de tamiz de malla 325 (máximo) de 5 ppm a 120 ppm;
- 35 g) un contenido de azufre de 0 a 0.2%; y
- h) un porcentaje de humedad de 0 a 8%.

5. El negro de carbono de la reivindicación 4, que tiene al menos cuatro de dichas propiedades a) - h).

40 6. El negro de carbono de la reivindicación 1, que tiene unido al menos un grupo orgánico.

7. El negro de carbono de la reivindicación 1, que tiene unido al menos un grupo orgánico que comprende un grupo aromático o un grupo alquilo, en el que dicho grupo aromático o grupo alquilo está unido directamente a dicho negro de carbono.

45 8. El negro de carbono de la reivindicación 1, que tiene unido al menos un grupo orgánico que comprende un grupo donador de electrones, un grupo aceptor de electrones, o ambos.

50 9. Un método para fabricar un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende formar un electrodo o una parte del mismo que comprende el negro de carbono de la reivindicación 1.

10. Un método para fabricar un dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 9, en el que dicho dispositivo de almacenamiento de energía es un EDLC.

55

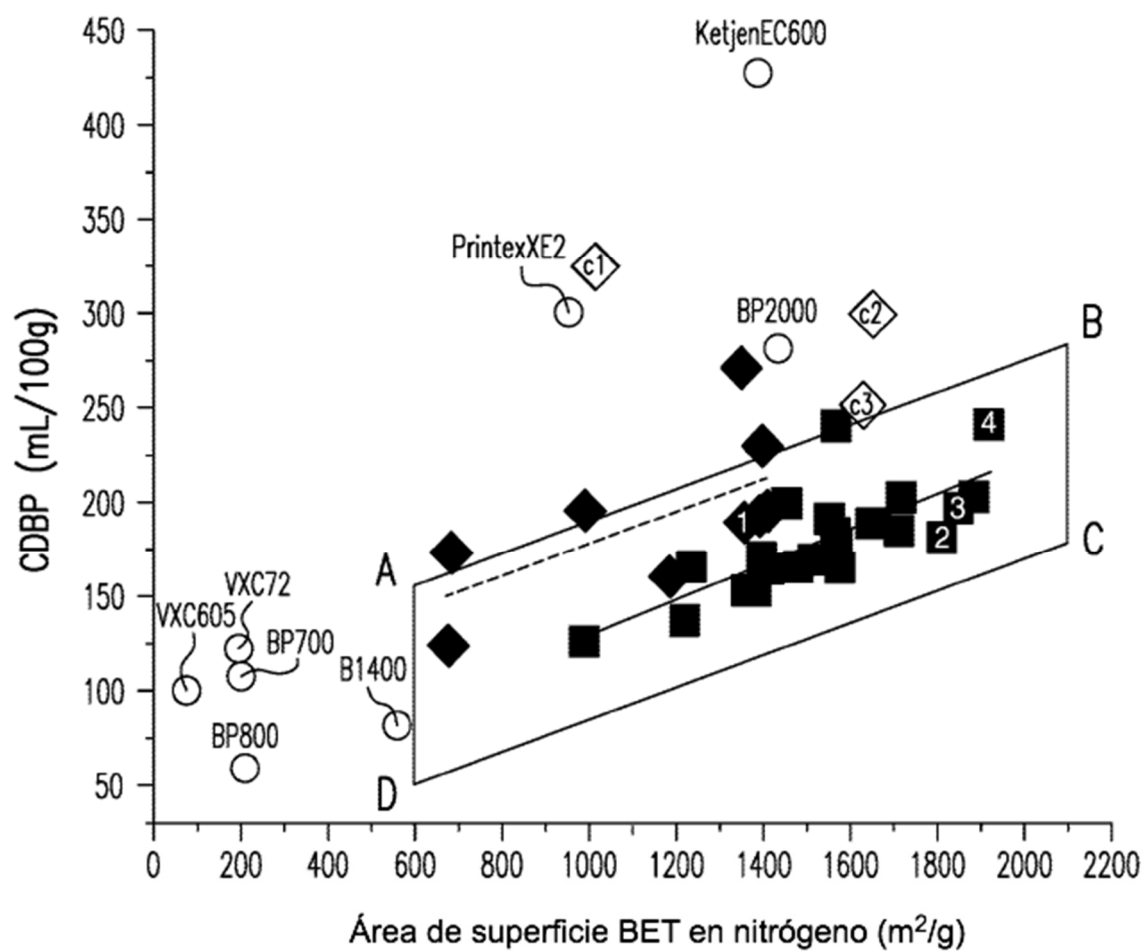


FIG. 1

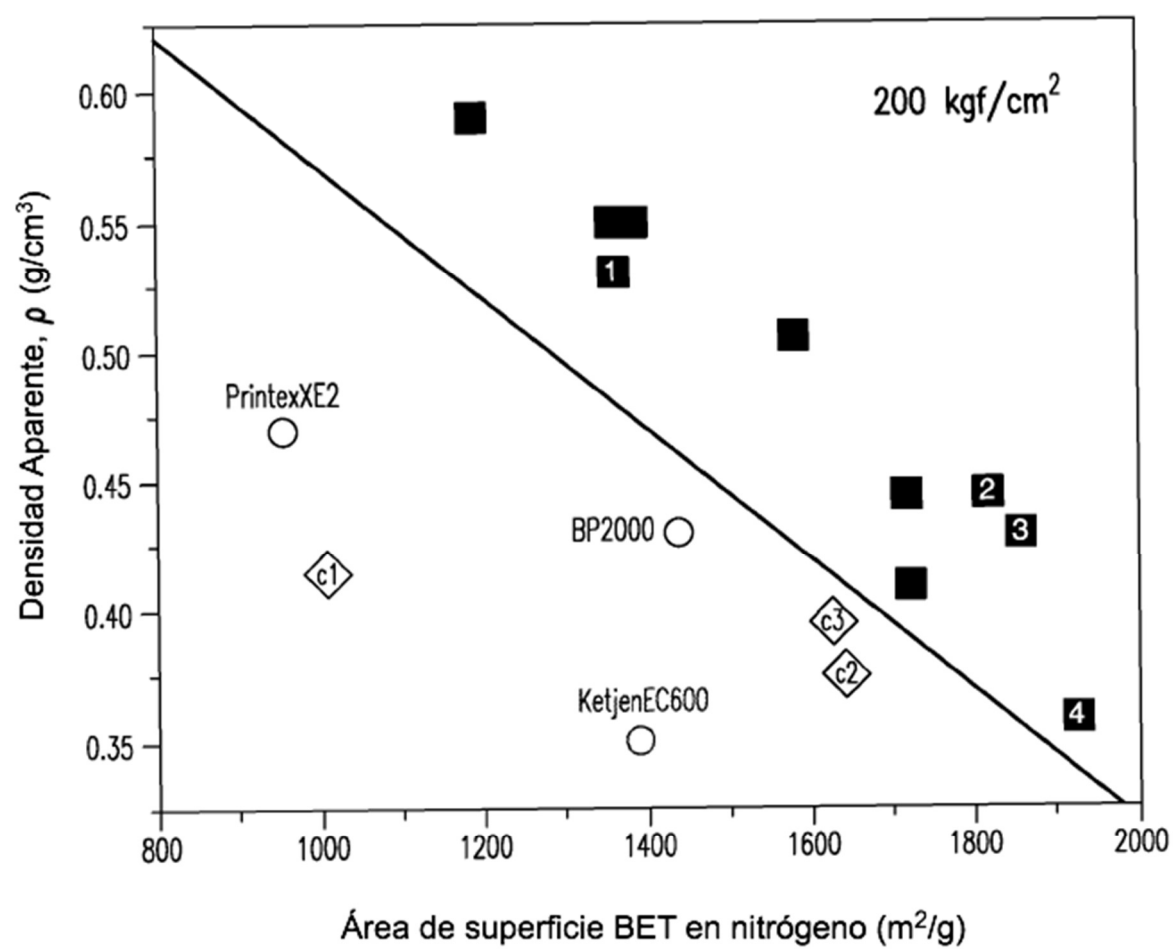


FIG. 2a

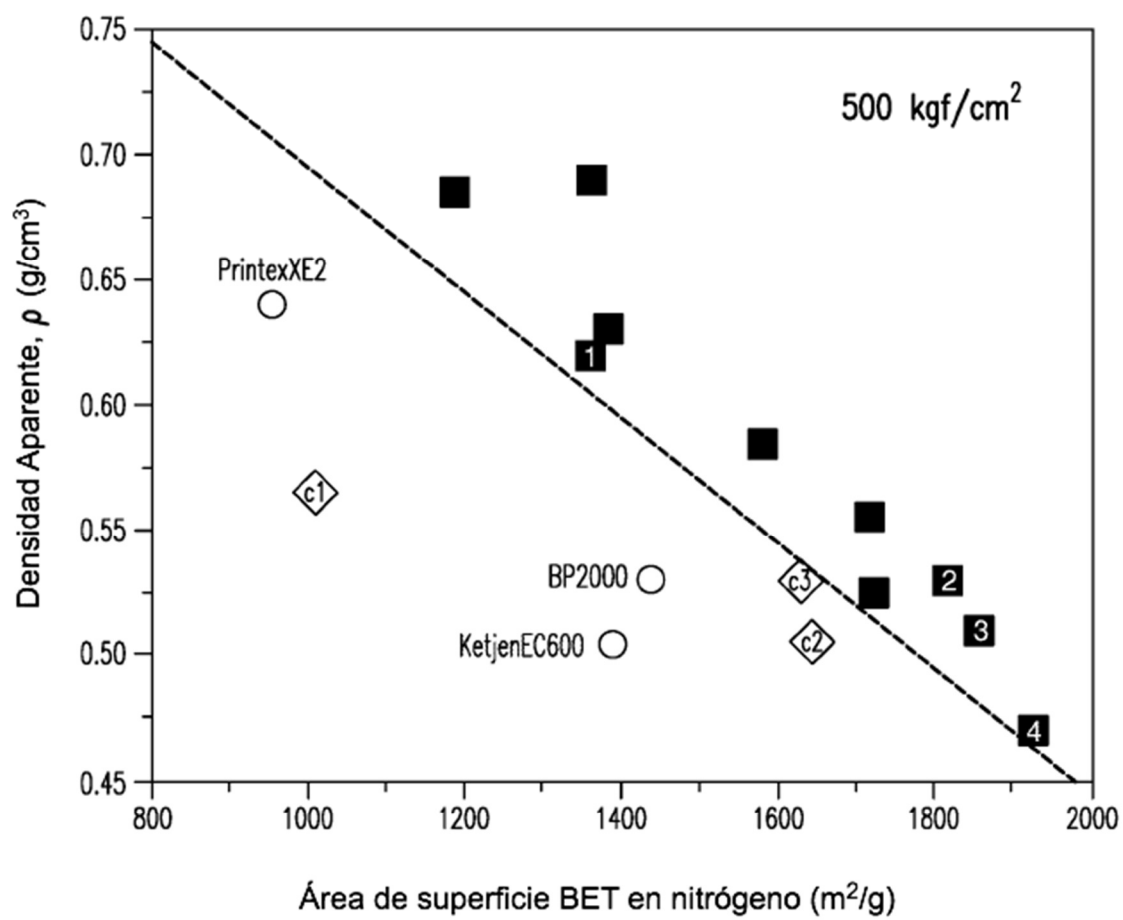


FIG. 2b

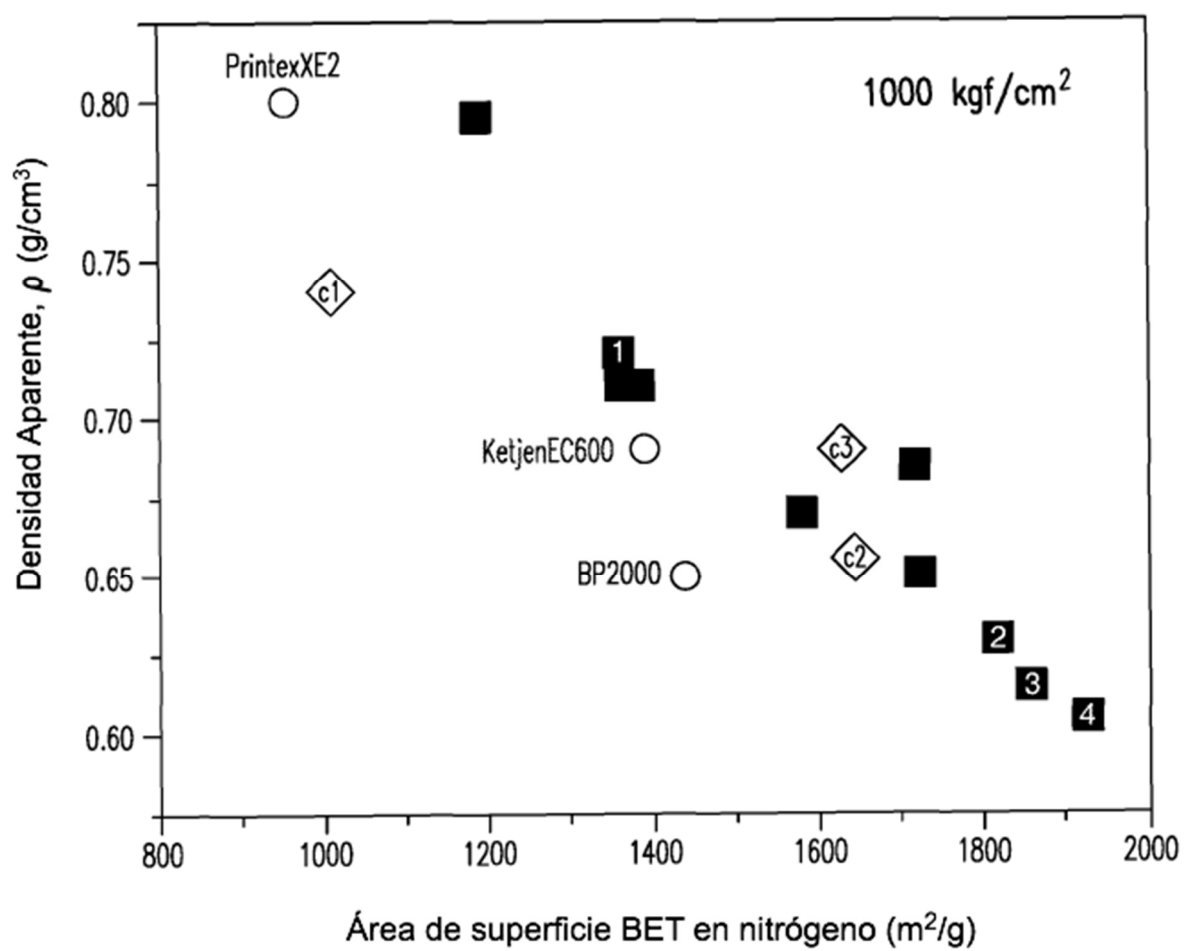


FIG. 2C

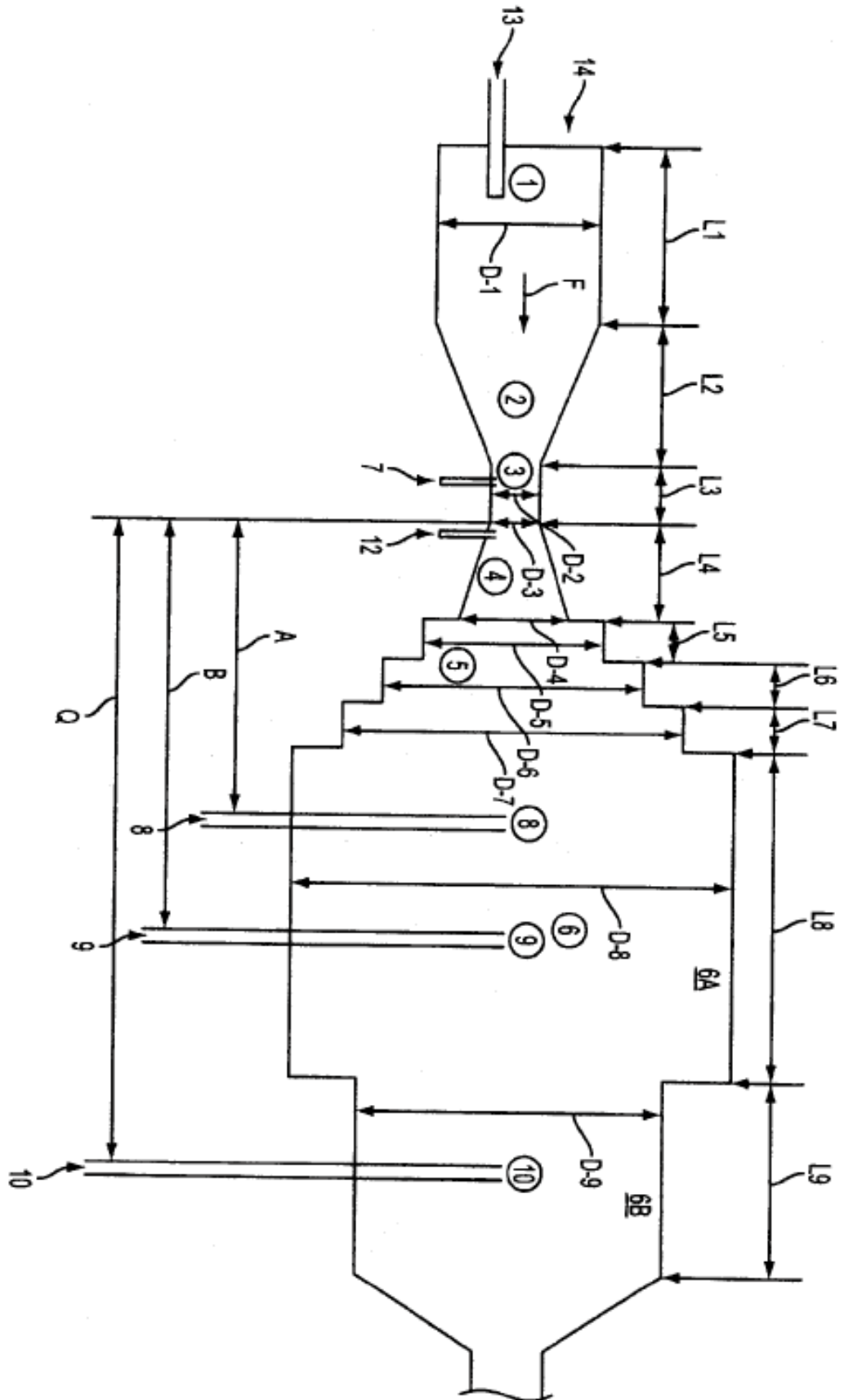


FIG. 3

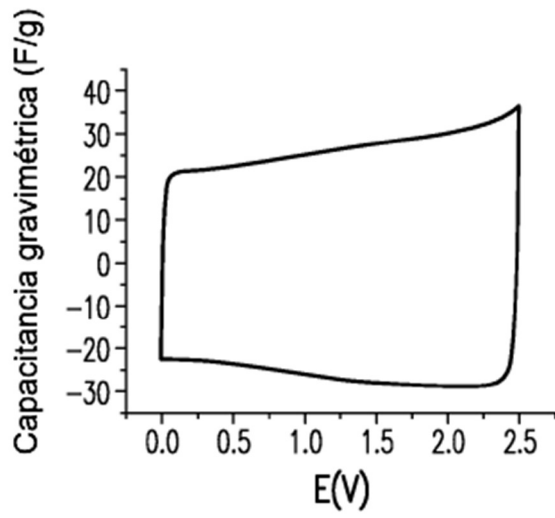


FIG. 4a

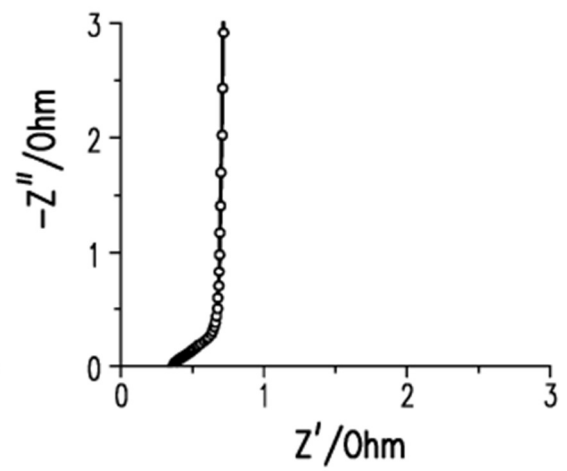


FIG. 4b

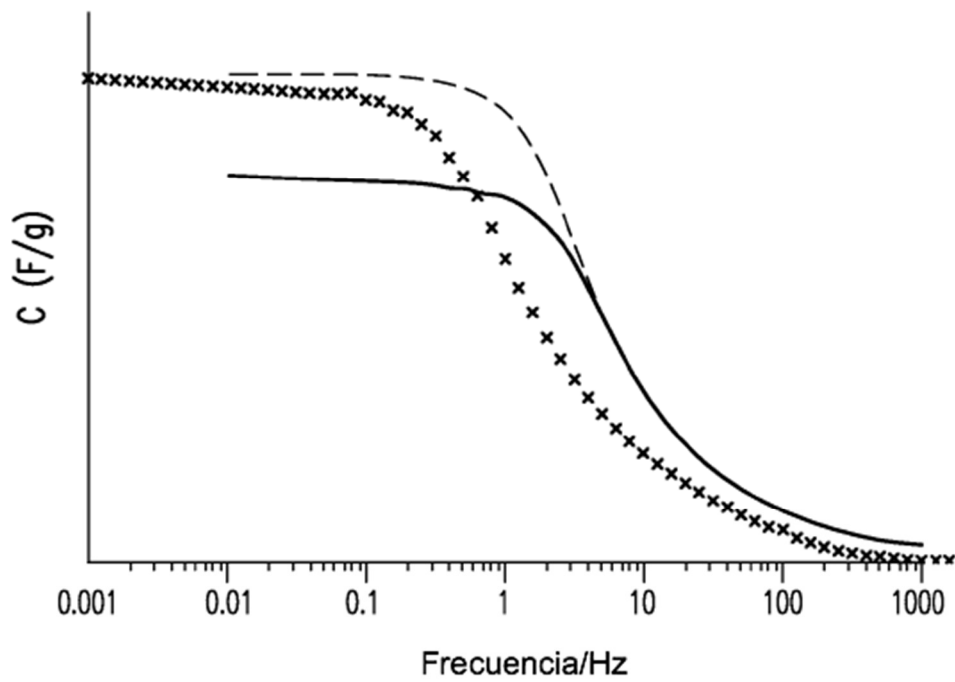


FIG. 5

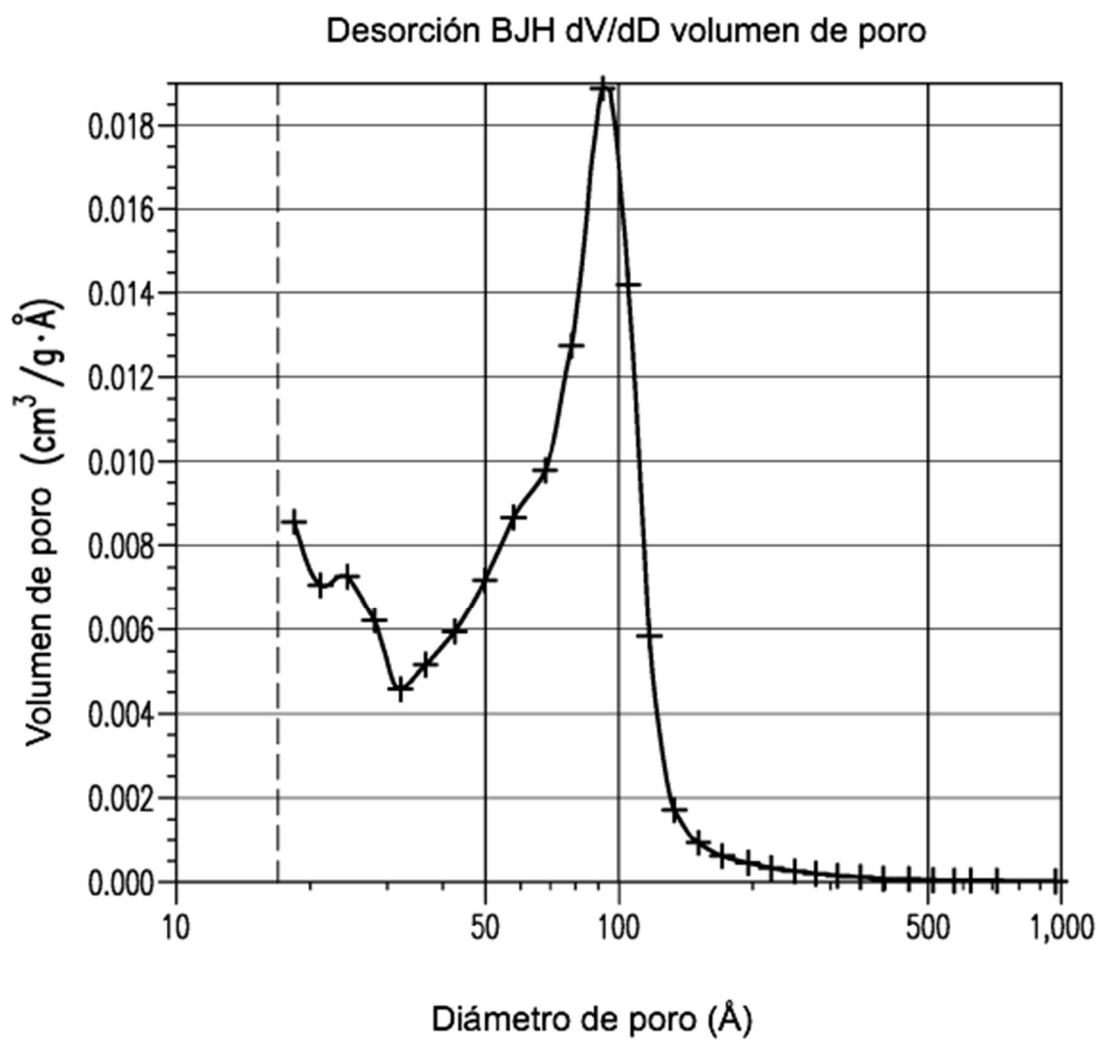


FIG. 6

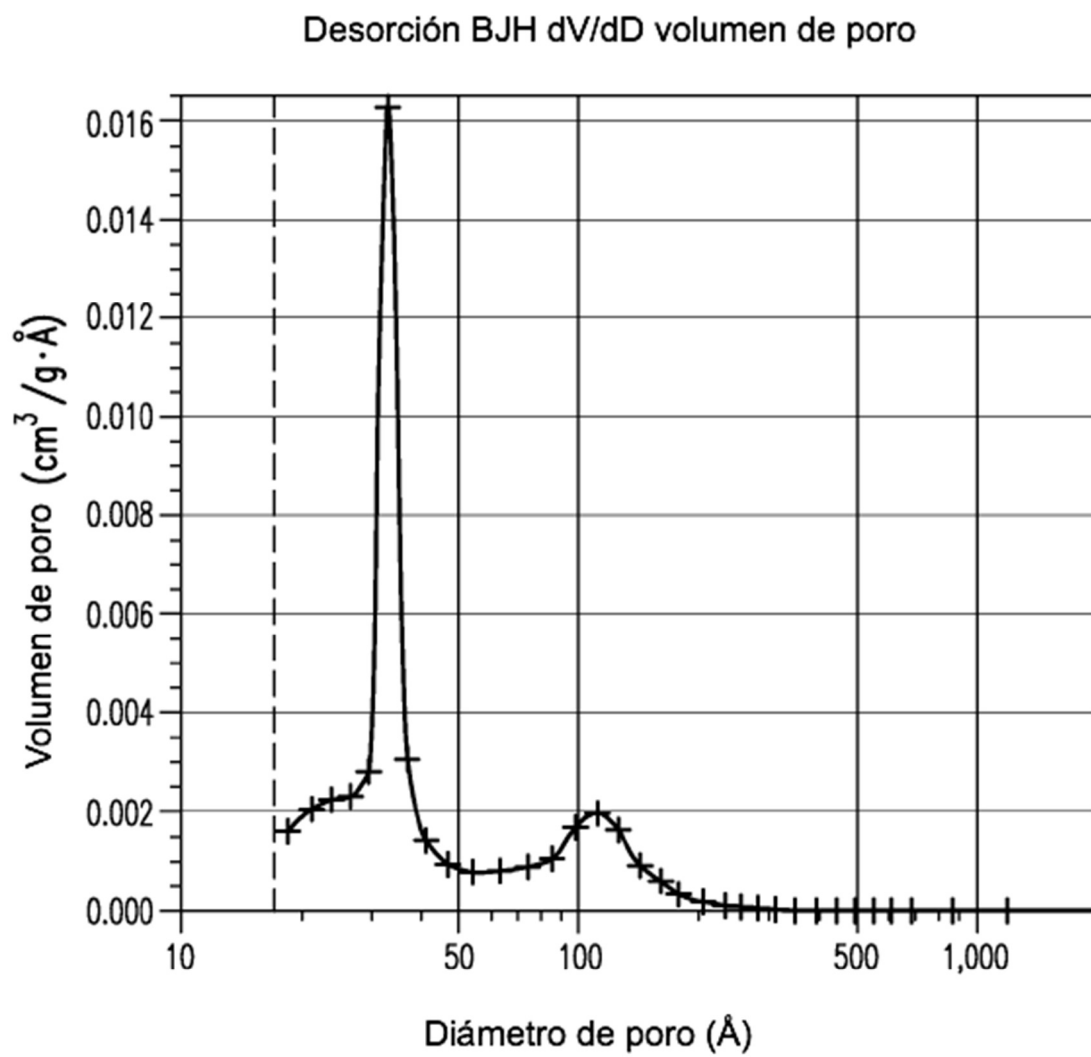


FIG. 7

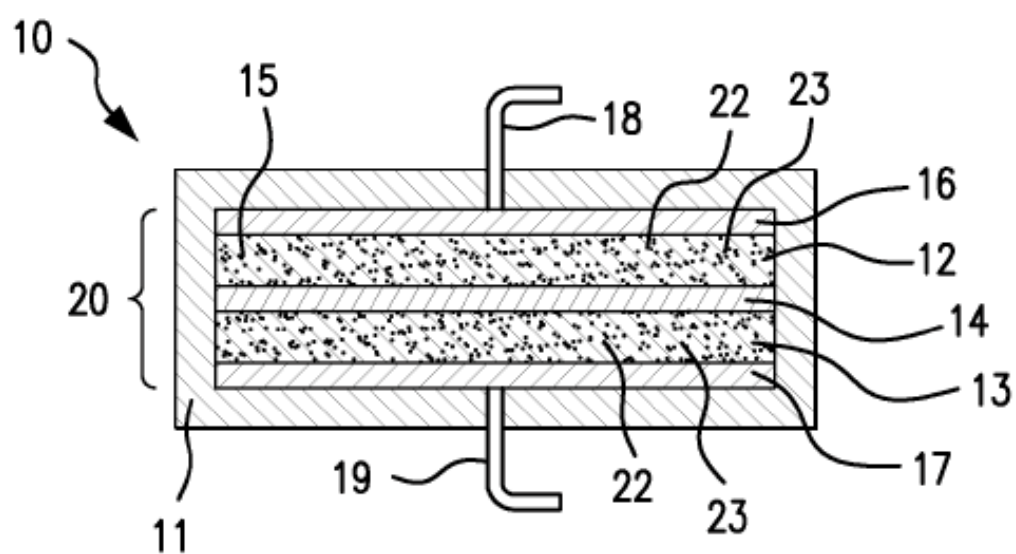


FIG. 8

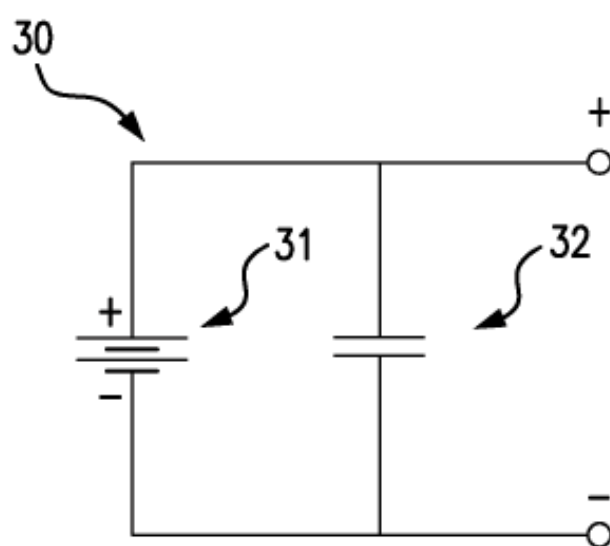


FIG. 9