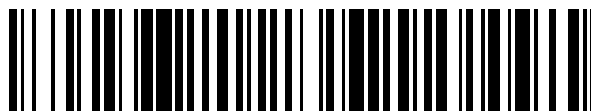


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 800 676**

51 Int. Cl.:

H01G 11/28 (2013.01)

H01G 11/36 (2013.01)

H01G 11/38 (2013.01)

H01G 11/46 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2015** **PCT/US2015/058277**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2016** **WO16070020**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2015** **E 15794004 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2020** **EP 3213333**

54 Título: **Electrodos supercondensadores que incluyen partículas de carbono grafénico**

30 Prioridad:

31.10.2014 US 201462073298 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.01.2021

73 Titular/es:

PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, OH 44111, US

72 Inventor/es:

ASAY, DAVID B.;
VANIER, NOEL R.;
ATMURI, ANAND K.;
HELLRING, STUART D.;
HUNG, CHENG-HUNG;
KAHLE, CHARLES F.;
BURGMAN, JOHN W. y
YI, RAN

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 800 676 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

Electrodos supercondensadores que incluyen partículas de carbono grafénico

5 Referencia cruzada a la solicitud relacionada

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional Patente de los Estados Unidos No. 62/073,298 presentada el 31 de octubre de 2014.

10 Campo de la invención

La presente invención se refiere al uso de partículas de carbono grafénico en electrodos supercondensadores.

Antecedentes de la invención

15 Existe una gran demanda de recursos energéticos de alta potencia para su uso en diversos productos, como los dispositivos electrónicos portátiles y los vehículos eléctricos. Los supercondensadores ofrecen una alternativa prometedora a los condensadores y las baterías convencionales para dichos usos. En comparación con los condensadores convencionales, la energía específica de los supercondensadores puede ser varios órdenes de magnitud superior. Además, los supercondensadores pueden almacenar energía y suministrar energía a tasas relativamente altas, más allá de las alcanzables con baterías.

20 El documento US 2014/299818 A1 se refiere a composiciones de grafeno y carbono de nanotamaño de área superficial alta para condensadores electroquímicos.

25 El documento US 2012/0028127 A1 se refiere a un electrodo que comprende igualmente grafeno convencional, dióxido de titanio y un aglutinante configurado para facilitar la unión entre el grafeno y el dióxido de titanio.

30 El documento US 2013/084236 A1 se refiere a un método y un aparato para fabricar partículas de carbono grafénico mediante un proceso térmico que comprende calentar un material precursor de hidrocarburo en una zona térmica.

El documento US 2014/272591 A1 se refiere a un material de ánodo de batería de ion de litio que comprende partículas de metal que se reactivan con litio, partículas de carbono grafénico y un aglutinante.

35 Resumen de la invención

La presente invención se refiere a un electrodo supercondensador como se define en la reivindicación 1 independiente adjunta. Las reivindicaciones dependientes adjuntas se refieren a algunas modalidades específicas del electrodo supercondensador de acuerdo con la presente invención.

40 El electrodo supercondensador de acuerdo con la presente invención comprende: una capa de sustrato de hoja conductora; y capas de recubrimiento de electrodo en lados opuestos de la capa de sustrato de hoja conductora, en donde cada capa de recubrimiento de electrodo comprende: partículas de soporte de carga activa; partículas de carbono grafénico; y un aglutinante. También se proporciona un supercondensador que comprende dicho electrodo.

45 El supercondensador de acuerdo con la presente invención es como se define en la reivindicación 8 independiente adjunta.

50 Por ejemplo, las capas de recubrimiento de electrodo pueden comprender: de 50 a 95 por ciento en peso de partículas de carbón activo; de 1 a 10 por ciento en peso de partículas de carbono grafénico producidas térmicamente; y de 1 a 15 por ciento en peso de aglutinante.

Breve descripción de las Figuras

55 La figura 1 es una vista lateral parcialmente esquemática de un supercondensador en la forma de una celda plana de prueba que incluye electrodos que comprenden partículas de carbono grafénico de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

60 La figura 2 es una vista en sección lateral parcialmente esquemática de un electrodo supercondensador de acuerdo con una modalidad de la presente invención que comprende una capa de hoja conductora con capas de recubrimiento de electrodo en lados opuestos de esta.

La figura 3 es un gráfico que ilustra las características de carga y descarga lineales de una celda plana de prueba de supercondensador que comprende electrodos con partículas de carbono grafénico como el componente activo de las capas de recubrimiento de electrodo.

65 La figura 4 es un gráfico de la capacitancia específica frente a la carga total del recubrimiento para electrodos que

incluye partículas de carbón activado solas o en combinación con partículas de carbono grafénico.

La figura 5 es un gráfico de la tensión aplicada frente al tiempo para electrodos que incluye partículas de carbón activado y diferentes tipos de partículas de carbono grafénico.

La figura 6 es un gráfico de la tensión aplicada frente al tiempo para electrodos que incluye partículas de carbón activado y diferentes tipos de partículas de carbono grafénico.

La figura 7 es un gráfico de Nyquist para electrodos que incluyen partículas de carbón activado solas o en combinación con partículas de carbono grafénico.

Descripción detallada

La figura 1 ilustra esquemáticamente un supercondensador en la forma de una celda plana de prueba 10 que incluye una caja de acero inoxidable 12 con dos partes separadas por un anillo aislante, el electrolito 14, el separador 16, los espaciadores 18 y los electrodos 20. De acuerdo con las modalidades de la invención, uno o más de los electrodos 20 pueden incluir partículas de carbono grafénico. Los otros componentes del condensador de celda plana de prueba 10, como el electrolito 14, el separador 16 y los espaciadores 18 se pueden hacer de cualquier material convencional adecuado, como es de conocimiento para los expertos en la técnica.

Como se muestra esquemáticamente en la figura 2, un electrodo supercondensador 20 incluye una capa de hoja conductora 22 que tiene capas de recubrimiento de electrodo 24 y 26 aplicadas en sus lados opuestos. La capa de hoja conductora 22 se puede hacer de cualquier material conductor adecuado, como el aluminio o similares. La capa de hoja conductora 22 puede tener cualquier espesor adecuado, por ejemplo, de 5 a 25 micras, o de 10 a 20 micras. En una modalidad particular de acuerdo con la presente invención, la capa de hoja conductora 22 comprende una hoja de aluminio que tiene un espesor de aproximadamente 15 micras.

Cada una de las capas de electrodo 24 y 26 mostradas en la figura 2 puede tener cualquier espesor adecuado, típicamente de 5 a 200 micras, por ejemplo, de 10 a 120 micras, o de 20 a 100 micras. En la modalidad de la presente invención mostrada en la figura 2, cada una de las capas de recubrimiento de electrodo 24 y 26 tienen los mismos espesores. Sin embargo, las capas 24 y 26 pueden tener espesores diferentes en ciertas modalidades de acuerdo con la presente invención.

De acuerdo con las modalidades de la presente invención, las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente se incluyen en las capas de recubrimiento de electrodo 24 y 26. Las partículas de carbono grafénico tienen una gran área superficial específica y cualidades electrónicas excepcionalmente altas, lo que las hace útiles en aplicaciones de supercondensadores. Las partículas de carbono grafénico se pueden combinar con partículas de soporte de carga activa, como el carbón activado y/o los óxidos de metales de transición para su uso en electrodos supercondensadores. Las partículas eléctricamente conductoras adicionales tales como el negro de carbón se pueden agregar opcionalmente a dichos materiales de electrodo. Las capas de recubrimiento de electrodo 24 y 26 incluyen de acuerdo con la presente invención partículas de soporte de carga activa, partículas de carbono grafénico y un aglutinante, como se describe más detalladamente más abajo.

Como se usa en la presente descripción, el término "supercondensador" significa condensadores que tienen valores de capacitancia mayores de 1000 faradios a 1,2 voltios. Se ha descubierto que los electrodos supercondensadores de la presente invención proporcionan propiedades capacitivas significativamente mejoradas, tales como la capacitancia específica. La capacitancia específica es la capacitancia por unidad de masa para un electrodo y se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$C_{sp} \text{ (F/g)} = 4It/Vm$$

donde I es la corriente de descarga (A), t es la duración de la descarga (segundos), V es la ventana de tensión (V) y m es la masa total (g) del material activo en ambos electrodos.

De acuerdo con ciertas modalidades de la presente invención, cada electrodo supercondensador 20 tiene una capacitancia específica de al menos 75 F/g a una densidad de corriente de 1 A/g para electrodos relativamente delgados con una carga de masa de 1 mg/cm² de material activo por electrodo, por ejemplo, al menos 100 F/g, o al menos 110 F/g. Además, de acuerdo con las modalidades de la presente invención, los electrodos supercondensadores 20 pueden tener una densidad de energía específica típica de al menos 1 Wh/kg, o al menos 2 Wh/kg. Por ejemplo, la densidad de energía específica de cada electrodo 20 puede variar de 2 a 20 Wh/kg o de 6 a 15 Wh/kg.

En ciertas modalidades de la presente invención, las capas de recubrimiento de electrodo 24 y 26 de los electrodos supercondensadores 20 incluyen partículas de soporte de carga activa que comprenden carbón activado. Las partículas de carbón activado típicamente comprenden del 50 al 95 por ciento en peso del material de recubrimiento de electrodo, por ejemplo, del 60 al 90 por ciento de carbón activado, o del 70 al 85 por ciento de carbón activado.

En una modalidad particular de la presente invención, el carbón activado comprende 80 por ciento en peso del material de recubrimiento de electrodo. Las partículas de carbón activado pueden ser de cualquier tamaño adecuado, por ejemplo, el tamaño de partícula promedio de las partículas de carbón activado puede variar típicamente de 0,5 a 50 micras, o de 1 a 10 micras.

5

Las partículas de carbono grafénico se añaden con las partículas de carbón activado en el material de recubrimiento conductor en cantidades del 1 al 10 por ciento en peso del material de recubrimiento conductor, por ejemplo, del 2 al 10 por ciento en peso.

10 Si bien algunos supercondensadores comerciales han usado carbón activado, los cuales tienen ventajas de menos costo y alta capacitancia a bajas densidades de corriente, experimentan una retención deficiente de capacitancia específica a altas densidades de corriente debido a la baja conductividad eléctrica derivada de su naturaleza altamente amorfa. Esto limita la densidad de potencia de los supercondensadores con electrodos de carbón activado. De acuerdo con las modalidades de la invención, la conductividad eléctrica superior y la estructura única
15 de las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente lo convierten en un aditivo superior para el carbón activado al actuar como puentes conductores entre las partículas de carbón activado, de esta manera se mejora la conductividad y la densidad de potencia del carbón activado.

Además de las partículas de carbón activado y de carbono grafénico, las composiciones de recubrimiento de electrodo de la presente invención incluyen un aglutinante. Las composiciones de recubrimiento de electrodo pueden comprender el aglutinante en una cantidad típica de hasta 20 por ciento en peso, por ejemplo, de 1-15 por ciento en peso, o de 2-10 por ciento en peso. Se puede usar cualquier aglutinante adecuado, como los vinilos, los látex, los acrilatos, los aglutinantes de celulosa y los polímeros conductores. Por ejemplo, el aglutinante puede comprender
20 fluoruro de polivinilideno (PVDF), látex de caucho de estireno-butadieno (SBR), carboximetilcelulosa de sodio (CMC), polianilina, poliacrilonitrilo o similares. El aglutinante se puede usar como un sólido en una formulación de recubrimiento en polvo, o en una formulación de recubrimiento líquida como una dispersión en un disolvente o como un material aglutinante disuelto.

25

En ciertas modalidades de la presente invención, se puede agregar negro de carbón conductor con el carbón activado y las partículas de carbono grafénico en el material de recubrimiento conductor en cantidades típicas de hasta 20 por ciento en peso con base en el peso de la composición de recubrimiento de electrodo, por ejemplo, de 1 a 15 por ciento en peso, o de 2 a 10 por ciento en peso, o de 5 a 8 por ciento en peso. Los tamaños de partícula promedio típicos del negro de carbón conductor varían típicamente de 0,5 a 50 micras, por ejemplo, de 1 a 10 micras.

30

En modalidades de la presente invención en las cuales se usan partículas de carbono grafénico y negro de carbón conductor se pueden controlar sus porcentajes en peso relativos. Por ejemplo, las partículas de carbono grafénico pueden comprender del 20 al 80 por ciento en peso del peso combinado de las partículas de carbono grafénico y el negro de carbón conductor, por ejemplo, del 20 al 50 por ciento en peso.

35

El negro de carbón conductor puede comprender típicamente de 20 a 80 por ciento en peso del peso combinado de las partículas de carbono grafénico y el negro de carbón conductor, por ejemplo, de 50 a 80 por ciento en peso.

En ciertas modalidades de la presente invención las partículas de soporte de carga activa pueden comprender óxidos de metales de transición, como el óxido de manganeso (MnO_2), el óxido de hierro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) y similares. En esta modalidad, las partículas de óxido de metal de transición pueden comprender típicamente del 40 al 90 por ciento en peso del peso total del recubrimiento de electrodo, por ejemplo, del 60 al 80 por ciento en peso. Cuando se usan tales óxidos de metales de transición, la cantidad de partículas de carbono grafénico puede variar típicamente del 10 al 60 por ciento en peso, por ejemplo, del 20 al 40 por ciento en peso. Los tamaños de partículas promedio
45 típicos de las partículas de óxido de metal de transición pueden variar de 0,05 a 10 micras, por ejemplo, de 0,1 a 2 micras.

50

En ciertas modalidades de la presente invención las partículas de soporte de carga activa, las partículas de carbono grafénico, el aglutinante y las partículas de negro de carbón conductor opcionales se dispersan en un disolvente y se aplican a la capa de sustrato de hoja conductora 22 mediante un proceso de recubrimiento y se convierten en una película seca 24, 26 antes de ser usadas en un supercondensador. La conversión de una formulación líquida o una formulación en polvo a una película seca y curada se puede lograr mediante cualquier método adecuado, como el calentamiento en horno.

55

Como se usa en la presente descripción, el término "partículas de carbono grafénico" significa partículas de carbono que tienen estructuras que comprenden una o más capas de láminas planas de un átomo de espesor de átomos de carbono de enlace sp^2 que están densamente formados en una red cristalina de panal. La cantidad promedio de capas apiladas puede ser inferior a 100, por ejemplo, inferior a 50. En ciertas modalidades de la presente invención, la cantidad promedio de capas apiladas es 30 o menos, tal como 20 o menos, 10 o menos, o en algunos casos 5 o menos. Las partículas de carbono grafénico pueden ser sustancialmente planas, sin embargo, al menos una porción de las láminas planas puede estar sustancialmente curvada, rizada, arrugada o doblada. Las partículas típicamente

60

65

no tienen una morfología esferoidal o equiaxial.

En ciertas modalidades de la presente invención las partículas de carbono grafénico tienen un espesor, medido en una dirección perpendicular a las capas de átomos de carbono, de no más de 10 nanómetros, no más de 5 nanómetros o en ciertas modalidades de la presente invención no más de 4 o 3 o 2 o 1 nanómetros, como no más de 3,6 nanómetros. En ciertas modalidades de la presente invención las partículas de carbono grafénico pueden tener un espesor desde una 1 capa de átomos hasta 3, 6, 9, 12, 20 o 30 capas de átomos, o más. En ciertas modalidades de la presente invención las partículas de carbono grafénico tienen un ancho y una longitud, medidas en una dirección paralela a las capas de átomos de carbono, de al menos 50 nanómetros, como más de 100 nanómetros, en algunos casos más de 100 nanómetros hasta 500 nanómetros, o más de 100 nanómetros hasta 200 nanómetros. Las partículas de carbono grafénico se pueden proporcionar en forma de escamas ultrafinas, plaquetas o láminas que tienen relaciones de aspecto relativamente altas (la relación de aspecto se define como la relación de la dimensión más larga de una partícula y la dimensión más corta de la partícula) mayores de 3:1, como mayores de 10:1.

En ciertas modalidades de la presente invención, las partículas de carbono grafénico tienen un contenido de oxígeno relativamente bajo. Por ejemplo, las partículas de carbono grafénico pueden tener, incluso cuando tienen un espesor de no más de 5 o no más de 2 nanómetros, un contenido de oxígeno de no más de 2 por ciento en peso atómico, como no más de 1,5 o 1 por ciento en peso atómico, o no más de 0,6 de peso atómico, tal como aproximadamente 0,5 por ciento en peso atómico. El contenido de oxígeno de las partículas de carbono grafénico se puede determinar mediante el uso de la espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X, como se describe en D. R. Dreyer y otros, Chem. Soc. Rev. 39, 228-240 (2010).

En ciertas modalidades de la presente invención las partículas de carbono grafénico tienen un área superficial específica B.E.T. de al menos 50 metros cuadrados por gramo, tal como de 70 a 1000 metros cuadrados por gramo, o en algunos casos de 200 a 1000 metros cuadrados por gramos o de 200 a 400 metros cuadrados por gramo. Como se usa en la presente descripción el término "área superficial específica B.E.T." se refiere a un área superficial específica determinada por la adsorción de nitrógeno de acuerdo con la norma ASTM D 3663-78 basado en el método Brunauer-Emmett-Teller descrito en la publicación periódica "The Journal of the American Chemical Society", 60, 309 (1938).

En ciertas modalidades de la presente invención las partículas de carbono grafénico tienen una relación de pico 2D/G de espectroscopia Raman de al menos 1:1, por ejemplo, al menos 1,2:1 o 1,3:1. Como se usa en la presente descripción, el término "relación de pico 2D/G" se refiere a la relación de la intensidad del pico 2D a 2692 cm^{-1} y la intensidad del pico G a 1580 cm^{-1} .

En ciertas modalidades de la presente invención, las partículas de carbono grafénico tienen una densidad en masa relativamente baja. Por ejemplo, las partículas de carbono grafénico se caracterizan por tener una densidad en masa (densidad aparente) de menos de $0,2\text{ g/cm}^3$, como no más de $0,1\text{ g/cm}^3$. Para los fines de la presente invención, la densidad en masa de las partículas de carbono grafénico se determina al colocar 0,4 gramos de las partículas de carbono grafénico en un cilindro de medición de vidrio que tiene una escala legible. El cilindro se eleva aproximadamente una pulgada y se mueve 100 veces, al golpear la base del cilindro sobre una superficie dura, para permitir que las partículas de carbono grafénico se depositen dentro del cilindro. Luego se mide el volumen de las partículas y se calcula la densidad en masa mediante la división de 0,4 gramos por el volumen medido, en donde la densidad en masa se expresa en términos de g/cm^3 .

En ciertas modalidades de la presente invención las partículas de carbono grafénico tienen una densidad comprimida y un porcentaje de densificación que es menor que la densidad comprimida y el porcentaje de densificación del polvo de grafito y de ciertos tipos de partículas de carbono grafénico sustancialmente planas, como las que se forman a partir de grafito exfoliado. Actualmente se cree que una densidad comprimida más baja y un porcentaje de densificación más bajo contribuyen a una dispersión y/o unas propiedades reológicas mejores que las de las partículas de carbono grafénico que exhiben una densidad comprimida más alta y un porcentaje de densificación más alto. En ciertas modalidades de la presente invención, la densidad comprimida de las partículas de carbono grafénico es de 0,9 o menos, tal como menos de 0,8, menos de 0,7, tal como de 0,6 a 0,7. En ciertas modalidades de la presente invención el porcentaje de densificación de las partículas de carbono grafénico es de menos del 40 %, tal como de menos del 30 %, tal como del 25 al 30 %.

Para los fines de la presente invención, la densidad comprimida de las partículas de carbono grafénico se calcula a partir de un espesor medido de una masa dada de las partículas después de la compresión. Específicamente, el espesor medido se determina al someter 0,1 gramos de las partículas de carbono grafénico a prensado en frío bajo 15,000 libras de fuerza en una matriz de 1,3 centímetros durante 45 minutos, en donde la presión de contacto es de 500 MPa. La densidad comprimida de las partículas de carbono grafénico se calcula entonces a partir de este espesor medido de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Densidad comprimida (g/cm}^3\text{)} = \frac{0,1\text{ gramos}}{\pi * (1,3\text{cm}/2)^2 * (\text{espesor medido en cm})}$$

El porcentaje de densificación de las partículas de carbono grafénico se determina entonces como la relación de la densidad comprimida calculada de las partículas de carbono grafénico, como se determinó anteriormente, a $2,2 \text{ g/cm}^3$, que es la densidad del grafito.

En ciertas modalidades de la presente invención, las partículas de carbono grafénico tienen una conductividad en líquido medida de al menos 100 microSiemens, como al menos 120 microSiemens, como al menos 140 microSiemens, inmediatamente después de la mezcla y en puntos posteriores en el tiempo, como en 10 minutos, o 20 minutos, o 30 minutos, o 40 minutos. Para los fines de la presente invención, la conductividad en líquido de las partículas de carbono grafénico se determina como sigue. Primero, una muestra que comprende una solución al 0,5 % de partículas de carbono grafénico en butil cellosolve se somete a sonicación durante 30 minutos con un baño sonicador. Inmediatamente después de la sonicación, la muestra se coloca en una celda de conductividad electrolítica de calibración estándar ($K = 1$). Se introduce un medidor de conductividad Fisher Scientific AB 30 en la muestra para medir la conductividad de la muestra. La conductividad se grafica durante el transcurso de unos 40 minutos.

De acuerdo con ciertas modalidades de la presente invención, la percolación, definida como interconectividad de largo alcance, ocurre entre las partículas de carbono grafénico conductoras. Tal percolación puede reducir la resistividad de las composiciones de recubrimiento. Las partículas grafénicas conductoras pueden ocupar un volumen mínimo dentro del recubrimiento, de manera que las partículas formen una red continua o casi continua. En tal caso, las relaciones de aspecto de las partículas de carbono grafénico pueden afectar el volumen mínimo requerido para la percolación.

De acuerdo con la presente invención del 1 al 10 por ciento en peso de las partículas de carbono grafénico que se van a dispersar en las composiciones de la presente invención se hacen mediante procesos térmicos. De acuerdo con la invención, las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente se hacen de materiales precursores que contienen carbono que se calientan a altas temperaturas en una zona térmica tal como un plasma. Como se describe más detalladamente más abajo, los materiales precursores que contienen carbono se calientan a una temperatura lo suficientemente alta, superior a 3500°C , para producir partículas de carbono grafénico que tienen las características como se describieron anteriormente. El precursor que contiene carbono, como un hidrocarburo proporcionado en forma gaseosa o líquida, se calienta en la zona térmica para producir las partículas de carbono grafénico en la zona térmica o aguas abajo de ella. Por ejemplo, las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente se pueden hacer mediante los sistemas y métodos que se describen en las patentes de Estados Unidos núms. 8,486,363 y 8,486,364.

En ciertas modalidades de la presente invención las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente se pueden hacer mediante el uso del aparato y el método que se describen en la Patente de Estados Unidos Núm. 8,486,363 de [0022] a [0048] en la que (i) uno o más materiales precursores de hidrocarburos capaces de formar especies de fragmentos de dos carbonos (como n-propanol, etano, etileno, acetileno, cloruro de vinilo, 1,2-dicloroetano, alcohol alílico, propionaldehído y/o bromuro de vinilo) se introducen en una zona térmica (como un plasma), y (ii) el hidrocarburo se calienta en la zona térmica para formar las partículas de carbono grafénico. En otras modalidades de la presente invención las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente se pueden hacer mediante el uso del aparato y el método que se describen en la Patente de Estados Unidos Núm. 8,486,364 de [0015] a [0042] en la que (i) un material precursor de metano (tal como un material que comprende al menos 50 por ciento de metano o, en algunos casos, metano gaseoso o líquido de al menos 95 o 99 por ciento de pureza o más) se introduce en una zona térmica (como un plasma) y (ii) el precursor de metano se calienta en la zona térmica para formar las partículas de carbono grafénico. Tales métodos pueden producir partículas de carbono grafénico que tienen al menos algunas de, en algunos casos todas, las características descritas anteriormente.

Durante la producción de las partículas de carbono grafénico por los métodos de producción térmica descritos anteriormente, se proporciona un precursor que contiene carbono como material de alimentación que se puede poner en contacto con un gas inerte portador. El material precursor que contiene carbono se puede calentar en una zona térmica, por ejemplo, mediante un sistema de plasma. El material precursor se calienta a una temperatura de al menos 3500°C , por ejemplo, desde una temperatura de más de 3500°C o 4000°C hasta $10\,000^\circ\text{C}$ o $20\,000^\circ\text{C}$. Aunque la zona térmica puede ser generada por un sistema de plasma, se debe entender que se puede usar cualquier otro sistema de calentamiento adecuado para crear la zona térmica, tal como varios tipos de hornos, que incluyen hornos de tubos calentados eléctricamente y similares.

La corriente gaseosa se puede poner en contacto con una o más corrientes de enfriamiento rápido que se inyectan en la cámara de plasma a través de al menos un puerto de inyección de corriente de enfriamiento rápido. La corriente de enfriamiento rápido puede enfriar la corriente gaseosa para facilitar la formación o controlar el tamaño o la morfología de las partículas de las partículas de carbono grafénico. En ciertas modalidades de la invención, después de poner en contacto la corriente del producto gaseoso con las corrientes de enfriamiento rápido, las partículas ultrafinas pueden pasar a través de un miembro convergente. Después de que las partículas de carbono grafénico salen del sistema de plasma se pueden recolectar. Se puede usar cualquier medio adecuado para separar las partículas de carbono grafénico del flujo de gas, como, por ejemplo, un filtro de mangas, un separador ciclónico o

una deposición sobre un sustrato.

En ciertas modalidades, al menos una porción de las partículas de carbono grafénico se puede obtener de fuentes comerciales, por ejemplo, de Angstrom, XG Sciences y otras fuentes comerciales. En tales modalidades las partículas de carbono grafénico disponibles comercialmente pueden comprender grafito exfoliado y tienen diferentes características en comparación con las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente, tales como diferentes distribuciones de tamaño, espesores, relaciones de aspecto, morfologías estructurales, contenidos de oxígeno y funcionalidades químicas en los planos/ejes basales.

En ciertas modalidades de la presente invención se pueden codispersar diferentes tipos de partículas de carbono grafénico en la composición. Por ejemplo, cuando las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente se combinan con las partículas de carbono grafénico disponibles comercialmente de acuerdo con las modalidades de la invención, se puede lograr una distribución bimodal, distribución trimodal, etc. de las características de las partículas de carbono grafénico. Las partículas de carbono grafénico contenidas en las composiciones pueden tener distribuciones de tamaño de partícula, distribuciones de relación de aspecto, morfologías estructurales, diferencias de funcionalidad de borde, contenido de oxígeno multimodales y similares.

En una modalidad de la presente invención en la que tanto las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente como las partículas de carbono grafénico disponibles comercialmente, por ejemplo, a partir de grafito exfoliado, se codispersan conjuntamente y se añaden a una composición de recubrimiento para producir una distribución de tamaño de partícula grafénica bimodal, las cantidades relativas de los diferentes tipos de partículas de carbono grafénico se controlan para producir las propiedades de conductividad deseadas de los recubrimientos. Por ejemplo, las partículas grafénicas producidas térmicamente pueden comprender del 1 al 50 por ciento en peso, y las partículas de carbono grafénico disponibles comercialmente pueden comprender del 50 al 99 por ciento en peso, con base en el peso total de las partículas de carbono grafénico. En ciertas modalidades de la presente invención las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente pueden comprender del 2 o 4 al 40 por ciento en peso, o del 6 u 8 al 35 por ciento en peso, o del 10 al 30 por ciento en peso. Cuando las codispersiones de la presente invención que tienen tales cantidades relativas de partículas de carbono grafénico producidas térmicamente y partículas de carbono grafénico disponibles comercialmente se incorporan en recubrimientos, tintas u otros materiales, dichos materiales pueden exhibir conductividades eléctricas significativamente mayores en comparación con los materiales similares que contienen mezclas de tales tipos de partículas de carbono grafénico en proporciones similares. Por ejemplo, las codispersiones pueden aumentar la conductividad eléctrica en al menos 10 o 20 por ciento en comparación con las mezclas. En ciertas modalidades de la presente invención, la conductividad eléctrica se puede incrementar en al menos 50, 70 o 90 por ciento, o más.

En ciertas modalidades de la presente invención las partículas de carbono grafénico están funcionalizadas. Como se usa en la presente descripción, "funcionalizado", cuando se refiere a partículas de carbono grafénico, significa el enlace covalente de cualquier átomo que no sea de carbono o cualquier grupo orgánico a las partículas de carbono grafénico. Las partículas de carbono grafénico se pueden funcionalizar mediante la formación de enlaces covalentes entre los átomos de carbono de una partícula y otros grupos químicos tales como los grupos de ácido carboxílico, los grupos de ácido sulfónico, los grupos hidroxilo, los átomos de halógeno, los grupos nitro, los grupos amina, los grupos hidrocarburos alifáticos, los grupos fenilo y similares. Por ejemplo, la funcionalización con materiales carbonáceos puede dar como resultado la formación de grupos de ácido carboxílico en las partículas de carbono grafénico. Las partículas de carbono grafénico también se pueden funcionalizar mediante otras reacciones tales como reacciones de adición de Diels-Alder, reacciones de cicloadición 1,3-dipolar, reacciones de adición de radicales libres y reacciones de adición de diazonio. En ciertas modalidades de la presente invención los grupos hidrocarburo y fenilo se pueden funcionalizar adicionalmente. Si las partículas de carbono grafénico ya tienen alguna funcionalidad hidroxilo, la funcionalidad se puede modificar y ampliar al hacer reaccionar estos grupos con, por ejemplo, un isocianato orgánico.

Los siguientes ejemplos son útiles para comprender y tienen la intención de ilustrar varios aspectos de la invención, en consideración de que el alcance de la invención se establece con las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1

Se usó una configuración de celda plana como se muestra en la figura 1 para representar la configuración física, las tensiones internas y la transferencia de carga que ocurre en un supercondensador empaquetado para proporcionar una indicación del desempeño del material de electrodo. Se usaron dos electrodos idénticos con la misma carga de masa para la prueba. Los electrodos incluían partículas de carbono grafénico producidas térmicamente como el único material activo (80 % en peso), negro de carbón conductor (10 % en peso) y un aglutinante PVDF (10 % en peso) aplicados en lados opuestos de una capa de hoja de aluminio. El electrolito era KC1 en agua.

La figura 3 muestra la curva de carga/descarga típica a 100 mA/g de las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente con un área superficial específica (SSA) de 416 m²/g. La curva de carga y las curvas de descarga son casi lineales, lo que indica comportamientos capacitivos ideales. La capacitancia específica de las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente es de 25 F/g, que es menor que la de los carbones activos comerciales

con un SSA que varía de 1000 a 3500 m²/g. Sin embargo, la capacitancia específica teórica de las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente se calcula en 88 F/g (416/2600*550), que es mayor que la capacitancia específica medida.

5 Ejemplo 2

Para investigar los efectos de las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente en los electrodos que comprenden carbón activado, se prepararon y se probaron seis muestras, incluidas aquellas con diferentes proporciones de partículas de carbono grafénico producidas térmicamente (TPGC) y negro de carbón conductivo Super C, y partículas de carbono grafénico comercial como comparaciones (Tabla 1). Las partículas de soporte de carga activa de cada electrodo fueron las partículas de carbón activado YP-80F comercialmente disponibles. La capacitancia específica se calcula en función de la masa de carbón activado solamente.

La Tabla 2 muestra el desempeño de electrodos delgados con una carga de masa de 1 mg/cm² por electrodo y un espesor típico de 15 µm. En general, la introducción de partículas de carbono grafénico aumenta la capacitancia específica y disminuye la resistencia interna (IR) en comparación con el carbono conductor puro a densidades de corriente bajas y altas. La diferencia es más sorprendente con una alta densidad de corriente de 1 A/g. La muestra 3 con 5 % en peso de partículas de carbono grafénico producidas térmicamente ofrece una capacitancia de 112 F/g, que duplica la del carbono conductor puro (55 F/g). El aumento de las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente a una carga más alta afecta negativamente el desempeño como lo demuestra la muestra 4, debido a la conductividad disminuida. El contenido de masa preferido de las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente debe estar en el intervalo de aproximadamente 2 a 5 por ciento en peso. El electrodo que incluye grafeno M5 disponible comercialmente produjo resultados aceptables, pero el electrodo que incluye grafeno C300 disponible comercialmente produjo resultados menos favorables.

Tabla 1

Fórmulas de los recubrimientos de electrodos

Muestra	YP-80F (g)	Grafeno (g)	Super C (g)	2 % en peso de PVDF/NMP (g)
1	0,8	0	0,1	5
2	0,8	TPGC 0,02	0,08	5
3	0,8	TPGC 0,05	0,05	5
4	0,8	TPGC 0,08	0,02	5
5	0,8	M5 0,05	0,05	5
6	0,8	C300 0,05	0,05	5

Tabla 2

Desempeño de electrodos delgados

Muestra	Capacitancia (F/g)		Caída de la IR (V)	
	0,1 A/g	1 A/g	0,1 A/g	1 A/g
1	102	55	0,02	0,22
2	145	108	0,01	0,11
3	150	112	0,01	0,11
4	132	75	0,02	0,23
5	131	108	0,01	0,06
6	146	67	0,02	0,29

60 Ejemplo 3

Se fabricaron y se evaluaron electrodos relativamente gruesos. Se usó una hoja de Al recubierta de carbono (de Exopack) para mejorar la adhesión. Los electrodos tienen cargas de masa de aproximadamente 6,0 mg/cm² y espesores de aproximadamente 115 µm. En general, cada electrodo tiene una capacitancia más baja a la misma densidad de corriente en comparación con su contraparte delgada. Como se muestra en la Tabla 3 y la figura 4, el carbono conductor puro exhibe una baja capacitancia de 63,5 F/g en un 1^{er} ciclo y tiene desvanecimiento severo.

Además, la caída de la IR es grande y aumenta con los ciclos. Por el contrario, el carbono conductor con partículas de carbono grafénico producidas térmicamente muestra una mayor capacitancia con estabilidad en los ciclos y una caída de la IR mucho menor. Los electrodos con partículas de carbono grafénico producidas térmicamente también muestran una mayor capacitancia a una alta densidad de corriente de 1 A/g. Se obtuvieron resultados similares con los electrodos que incluyen grafeno M5 y C300 disponibles comercialmente. El electrodo con 8 por ciento en peso de partículas de carbono grafénico producidas térmicamente tiene la capacitancia más baja y la mayor caída de la IR entre los electrodos con partículas de carbono grafénico producidas térmicamente, lo que confirma que el contenido óptimo de partículas de carbono grafénico producidas térmicamente debe variar de aproximadamente 2 a 5 por ciento en peso.

Tabla 3

Desempeño de electrodos gruesos

Muestra	Carga de masa (mg/cm ²)	Capacitancia (F/g)	Caída de la IR (V)
1	6,3	63,5 (1 ^{ro}) 40 (30 ^{mo})	0,23 (1 ^{ro}) 0,42 (30 ^{mo})
2	6,4	87	0,06
3	6,0	87	0,08
4	6,3	84	0,09
5	7,1	72	0,07
6	6,0	84	0,1

Ejemplo 4

También se fabricaron y se probaron electrodos gruesos de la misma composición mediante el uso de una hoja de Al recubierta de carbono diferente (de MTI). Como se muestra en la Tabla 4, la diferencia entre los electrodos libres de partículas de carbono grafénico y los electrodos que contienen partículas de carbono grafénico producidas térmicamente es menos pronunciada en términos de capacitancia. Sin embargo, el electrodo con un 2 por ciento en peso de partículas de carbono grafénico producidas térmicamente (muestra 2) muestra una caída de la IR menor, tanto a las densidades de corriente bajas como a las altas, que la del electrodo sin partículas de carbono grafénico (muestra 1), lo que indica una mejora en la conductividad del electrodo.

Tabla 4

Desempeño de electrodos gruesos

Muestra	Carga de masa (mg/cm ²)	Capacitancia (F/g)		Caída de la IR (V)	
		0,1 A/g	1 A/g	0,1 A/g	1 A/g
1	5,8	90	80	0,01	0,1
2	5,8	90	80	<0,01	0,06
3	6	93	74	0,013	0,12
4	5,9	83	45	0,028	0,3
5	6,3	84	71	0,01	0,1
6	6,1	88	53	0,014	0,14

Las figuras 5 y 6 muestran curvas de carga/descarga de electrodos que se hacen de las muestras 2 y 6 (Tabla 4). Como se muestra en la figura 5, a densidad de corriente baja (100 mA/g) ambas muestras muestran ciclos de carga y descarga simétricos, pero la muestra 2 muestra una caída de la IR comparativamente menor que la de la muestra 6. Como se muestra en la figura 6, a una densidad de corriente más alta (1 A/g), la muestra 2 mantiene el perfil del ciclo de carga y descarga simétrico (más lineal), pero el perfil de la muestra 6 se torna asimétrico (y curvo), que muestra inestabilidad cíclica. Además, hay una caída significativa en la capacitancia específica para la muestra 6, lo que también confirma este comportamiento (ver Tabla 4).

Ejemplo 5

La espectroscopía de la impedancia se realizó en electrodos que contienen partículas de carbón activado (muestra

1) y partículas de carbón activado con partículas de carbono grafénico producidas térmicamente (muestra 2). Los resultados se muestran en el gráfico de Nyquist de la figura 7. Con la adición de partículas de carbono grafénico producidas térmicamente como un aditivo hay una disminución de la impedancia, lo cual indica menos resistencia y conduce a una mayor capacitancia específica.

De acuerdo con las modalidades de la invención, la introducción de partículas de carbono grafénico producidas térmicamente mantiene efectivamente la capacitancia del carbón activado a densidades de corriente altas y aumenta la capacitancia para electrodos gruesos al aumentar la conductividad eléctrica general de los electrodos en su totalidad. Tal efecto se vuelve menos pronunciado cuando se usa un sustrato altamente conductor. Además, tales mejoras no se limitan a las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente, ya que las partículas de carbono grafénico comerciales, como las M5, también pueden lograr resultados similares.

Para los propósitos de esta descripción detallada se debe entender que la invención puede asumir varias variaciones alternativas y secuencias de etapas, excepto donde se especifique expresamente lo contrario. Además, salvo en cualquier ejemplo operativo, o donde se indique de cualquier otra manera, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes usados en la descripción y las reivindicaciones se deben entender modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, cualquiera de los parámetros numéricos establecidos en la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar en dependencia de las propiedades que se desean obtener mediante la presente invención. Por lo menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico descrito debería interpretarse al menos, a la luz del número de dígitos significativos reportado y aplicando las técnicas ordinarias de redondeo.

A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se reportan lo más exacto posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus mediciones de prueba respectivas.

Además, se debe entender que cualquier intervalo numérico enumerado en la presente descripción se pretende que incluya todos los subintervalos dentro de él. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo enumerado de 1 y el valor máximo enumerado de 10, o sea, que tiene un valor mínimo igual a o mayor de 1 y un valor máximo igual a o menor de 10.

En esta solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural abarca el singular, a menos que específicamente se señale de cualquier otra manera. Además, en esta solicitud, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se indique específicamente de cualquier otra manera, aunque "y/o" se pueda usar explícitamente en ciertos casos.

Los expertos en la técnica apreciarán fácilmente que

se pueden hacer modificaciones a la invención sin apartarse del alcance de la invención como se expone en las reivindicaciones adjuntas.

Por consiguiente, las modalidades particulares descritas en detalle en la presente descripción son solo ilustrativas con el alcance de la invención que se expone con las reivindicaciones adjuntas

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo supercondensador (20) que comprende: una capa de sustrato de hoja conductora (22); y
5 capas de recubrimiento de electrodo (24, 26) en lados opuestos de la capa de sustrato de hoja conductora (22), en donde cada capa de recubrimiento de electrodo (24, 26) comprende:
partículas de soporte de carga activa;
del 1 al 10 por ciento en peso de partículas de carbono grafénico producidas térmicamente, en donde las
partículas de carbono grafénico producidas térmicamente se hacen de un precursor que contiene carbono
que se calienta a una temperatura superior a 3500 °C en una zona térmica para producir las partículas de
10 carbono grafénico; y un aglutinante.
2. El electrodo supercondensador (20) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las partículas de soporte de carga activa comprenden carbón activado o un óxido de metal de transición.
- 15 3. El electrodo supercondensador (20) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las partículas de soporte de carga activa comprenden carbón activado en una cantidad del 60 al 90 por ciento en peso de cada una de las capas de recubrimiento de electrodo (24, 26).
- 20 4. El electrodo supercondensador (20) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente comprenden del 2 al 5 por ciento en peso de cada una de las capas de recubrimiento de electrodo (24, 26).
- 25 5. El electrodo supercondensador (20) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el aglutinante comprende del 1 al 15 por ciento en peso de cada una de las capas de recubrimiento de electrodo (24, 26).
6. El electrodo supercondensador (20) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde cada una de las capas de recubrimiento de electrodo (24, 26) comprende, además, negro de carbón conductor en una cantidad de hasta 20 por ciento en peso de la capa de recubrimiento de electrodo (24, 26).
- 30 7. El electrodo supercondensador (20) de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la relación en peso de las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente y el negro de carbón conductor es del 50 por ciento o menos.
- 35 8. Un supercondensador que comprende un electrodo supercondensador (20) de acuerdo con la reivindicación 1.

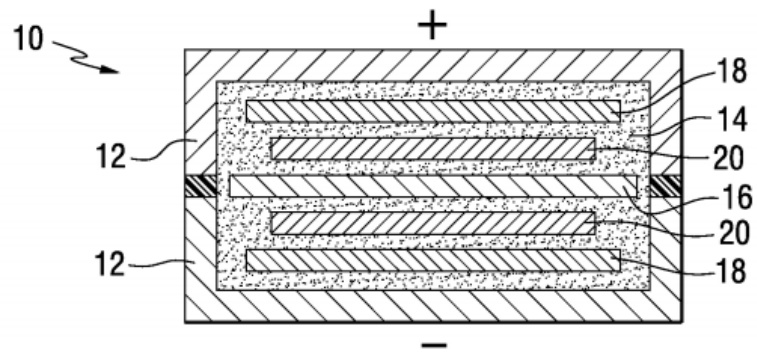


Figura 1

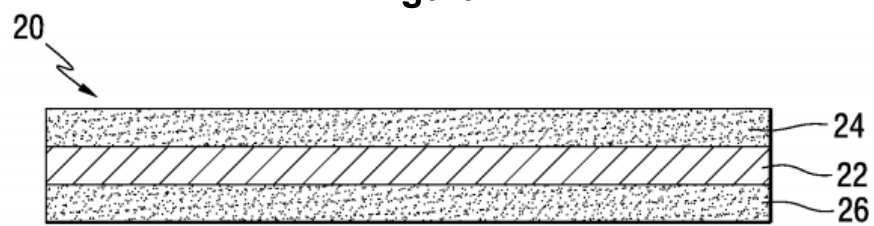


Figura 2

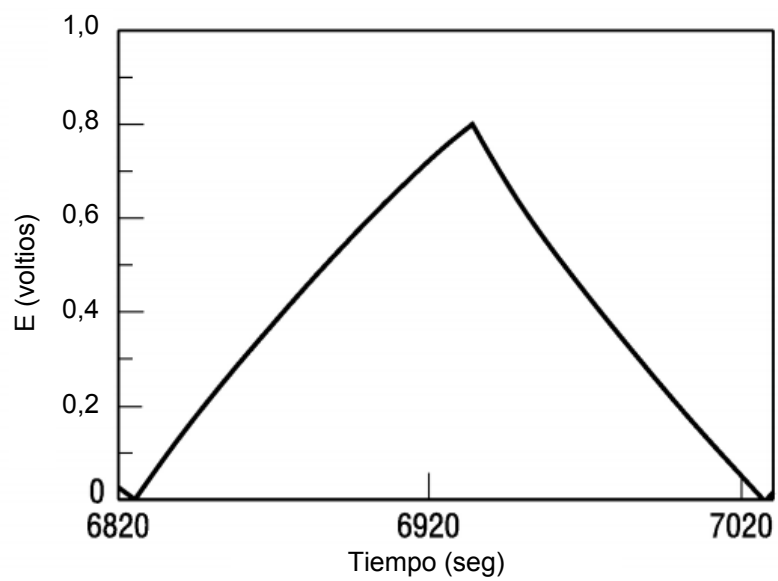


Figura 3

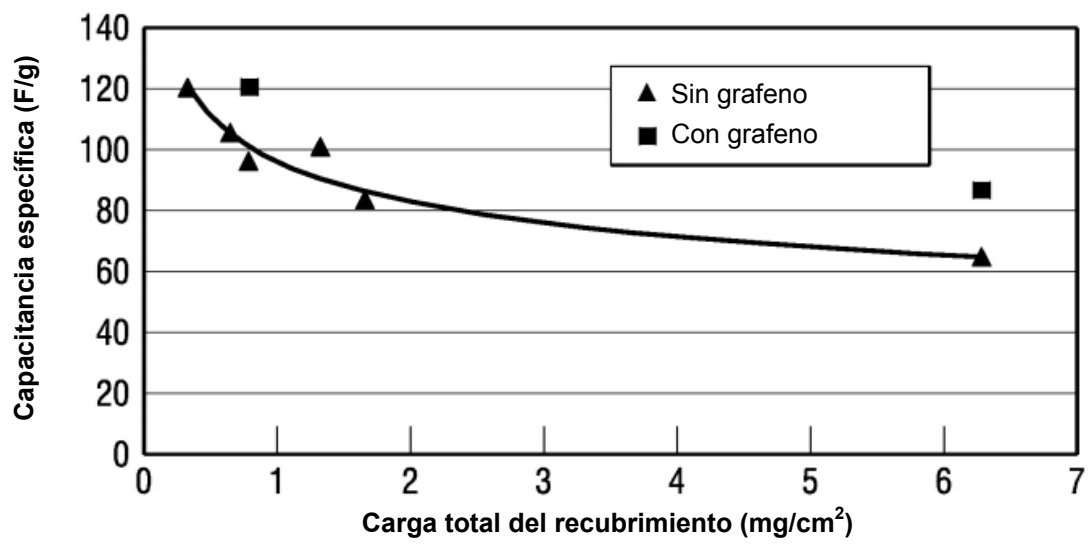


Figura 4

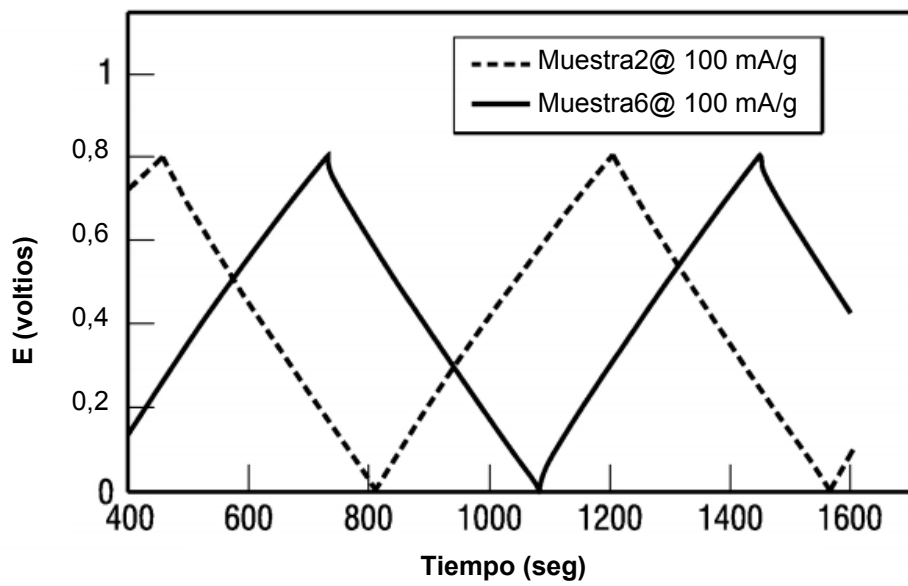


Figura 5

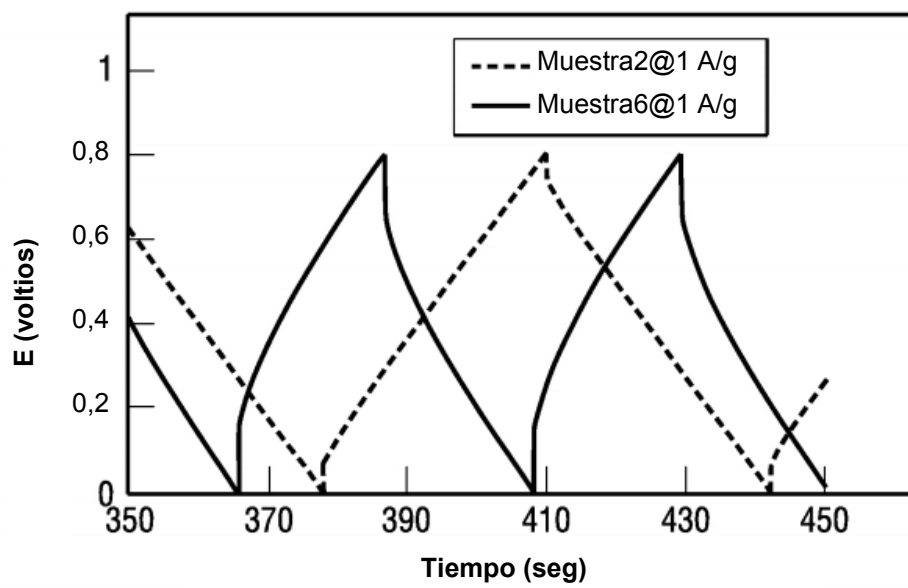


Figura 6

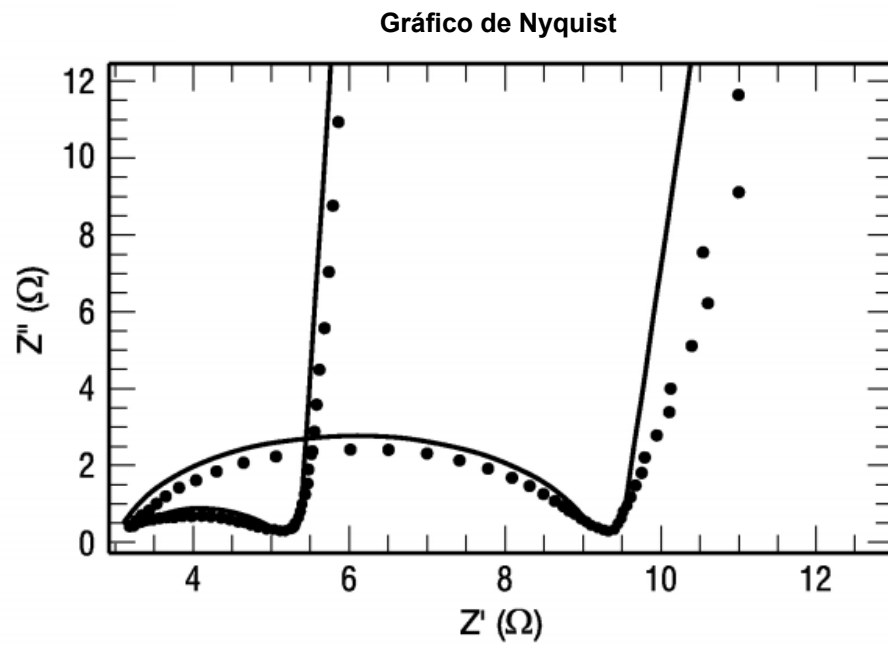


Figura 7