



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0617584-8 A2**

(22) Data de Depósito: 29/09/2006  
(43) Data da Publicação: 02/08/2011  
(RPI 2117)



(51) *Int.Cl.:*  
H01G 9/02 2006.01  
H01G 9/155 2006.01  
H01M 2/16 2006.01

(54) Título: **CAPACITOR DE CAMADA DUPLA ELETROQUÍMICO**

(30) Prioridade Unionista: 30/09/2005 US 11/240,738

(73) Titular(es): E. I. Du Pont de Nemours and Company

(72) Inventor(es): Lu Zhang, Pankaj Arora, Simon Frisk

(74) Procurador(es): Cristiane Araújo Rodrigues

(86) Pedido Internacional: PCT US2006038098 de 29/09/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/041313 de 12/04/2007

(57) Resumo: CAPACITOR DE CAMADA DUPLA ELETROQUÍMICO. A presente invenção refere-se a capacitores eletroquímicos de camada dupla que vantajosamente incluem separadores que compreendem pelo menos uma camada porosa de nanofibras que possuem diâmetros médios de cerca de 50 nm a cerca de 1000 nm que fornecem combinações aprimoradas de espessura reduzida, barreira contra o desenvolvimento de pequenos curtos circuitos e baixa resistência iônica em comparação com separadores capacitores conhecidos.

## **“CAPACITOR DE CAMADA DUPLA ELETROQUÍMICO”**

### **CAMPO DA INVENÇÃO**

A presente invenção refere-se ao campo de capacitores eletroquímicos de camada dupla (EDLC) que incluem separadores que  
5 compreendem camada porosa de nanofibras poliméricas.

### **ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

Capacitores eletroquímicos de camada dupla, que incluem ultracapacitores e supercapacitores, são dispositivos de armazenagem de energia que possuem capacitância extremamente grande da ordem de vários  
10 Farads ou mais. A armazenagem de carga em capacitores eletroquímicos de camada dupla é um fenômeno de superfície que ocorre na interface entre os eletrodos, tipicamente carbono, e o eletrólito. Em capacitores de camada dupla, o separador absorve e retém o eletrólito, de forma a manter contato íntimo entre o eletrólito e os eletrodos. O papel do separador é de isolar eletricamente  
15 o eletrodo positivo do eletrodo negativo e facilitar a transferência de íons no eletrólito, durante o carregamento e o descarregamento.

Capacitores eletroquímicos de camada dupla são comumente utilizados em aplicações que necessitam de uma explosão de potência e carregamento rápido; deseja-se, portanto, reduzir a resistência iônica no capacitor e  
20 aumentar a capacitância por volume unitário. Caso a resistência iônica do separador seja alta demais, durante o carregamento e descarregamento de alta corrente, a queda de voltagem será significativa, o que resulta em baixa potência e emissão de energia. Seria desejável ter um separador que possua espessura reduzida com alta porosidade e baixa resistência, sendo ainda capaz de manter as suas propriedades  
25 de isolamento mantendo os eletrodos positivo e negativo separados, de forma a evitar o desenvolvimento de curtos circuitos, que podem por fim gerar autodescarga. Separadores de capacitores deverão obstruir a migração eletroforética de partículas de carbono carregadas liberadas por um dos eletrodos para o outro eletrodo,

denominada “pequeno curto circuito” ou “pequeno curto”, para reduzir a probabilidade de autodescarga. Essa obstrução também é denominada no presente “barreira contra pequenos curtos”. Como capacitores de camada dupla eletroquímicos são tipicamente fabricados em projeto enrolado de forma cilíndrica em que os dois eletrodos de carbono e separadores são enrolados entre si, são desejados separadores que possuam alta resistência para evitar curtos circuitos entre os dois eletrodos. Além disso, como a capacitância do capacitor depende da quantidade de material ativo presente no volume do capacitor, deseja-se separador mais fino.

Separadores de capacitores de camada dupla convencionais incluem papel com base em celulose depositado úmido que não é estável sob alta temperatura (ou seja, mais de 140 °C) ou alta voltagem (ou seja, mais de 3 V) e possuem adsorção de umidade inaceitável. As impurezas presentes no separador causam problemas sob voltagens mais altas. Filmes microporosos também foram utilizados, mas possuem resistência iônica indesejavelmente alta e má estabilidade sob alta temperatura. Seria desejável ter separadores de capacitores com combinações aprimoradas de estabilidade sob alta temperatura e voltagem, barreira para a migração eletroforética de partículas de um eletrodo para o outro, resistência iônica mais baixa e resistência mais alta.

#### **DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO**

Segundo uma realização da presente invenção, a presente invenção refere-se a capacitor de camada dupla eletroquímico que possui um separador que compreende uma camada porosa de nanofibras poliméricas que possuem diâmetros médios na faixa de cerca de 50 nm a cerca de 1000 nm, em que a camada porosa de nanofibra possui tamanho médio de poros de fluxo de cerca de 0,01  $\mu\text{m}$  a cerca de 10  $\mu\text{m}$ , espessura de cerca de 0,0025 mm (0,1 mils) a cerca de 0,127 mm (5 mils), peso base de cerca de 1  $\text{g}/\text{m}^2$  a cerca de 30  $\text{g}/\text{m}^2$ , porosidade de cerca de 20% a cerca de 90%, permeabilidade a ar Frazier de menos de cerca de 24  $\text{m}^3/\text{min}/\text{m}^2$  (80  $\text{cfm}/\text{ft}^2$ ) e número MacMullin de cerca de 2 a cerca de 15.

### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

Os capacitores de camada dupla eletroquímicos de acordo com a presente invenção incluem separadores de capacitores que possuem combinação aprimorada de propriedades de espessura reduzida, resistência iônica reduzida e  
- 5 boa barreira contra pequenos curtos, fornecendo alta resistência a curtos circuitos. Os separadores úteis nos capacitores de acordo com a presente invenção possuem alta capacidade de absorção de eletrólitos, mantendo ao mesmo tempo excelente integridade estrutural e estabilidade química e dimensional no uso, de tal forma que os separadores não percam as suas propriedades de barreira contra  
10 pequenos curtos, mesmo quando saturados com solução de eletrólitos. A redução da espessura permite a fabricação de capacitores que possuem maior capacidade pois, quanto mais fino o separador, mais baixa a espessura geral dos materiais utilizados em capacitor; portanto, mais materiais eletroquimicamente ativos podem estar presentes em dado volume. Os separadores úteis nos capacitores de acordo  
15 com a presente invenção possuem baixa resistência iônica e, portanto, os íons fluem facilmente entre o ânodo e o cátodo. Isso é evidenciado por número MacMullin de cerca de 2 a cerca de 15, até mesmo cerca de 2 a cerca de 6.

O capacitor de camada dupla eletroquímico de acordo com a presente invenção pode ser capacitor de camada dupla elétrico que utiliza eletrodos com base  
-20 em carbono com eletrólito orgânico ou não aquoso, tal como solução de acetonitrila ou carbonato de propileno e 1,2 molar de sal de borato de tetrafluoroamônio quaternário, ou eletrólito aquoso, tal como solução de KOH a 30-40%.

O capacitor de camada dupla eletroquímico de acordo com a presente invenção pode ser alternativamente capacitor que dependa de reações químicas de  
25 redução e oxidação para fornecer capacitância. Estes capacitores são denominados "pseudocapacitores" ou "capacitores redox". Os pseudocapacitores utilizam carbono, óxido hidroso de metais nobres, óxido metálico de transição modificado e eletrodos com base em polímeros condutores, bem como eletrólitos aquosos e orgânicos.

Foi revelado que capacitores de camada dupla eletroquímicos podem ser elaborados utilizando separadores de nanofibras poliméricas que possuem combinações aprimoradas de estabilidade sob altas temperaturas, boas propriedades de barreira contra pequenos curtos e resistência iônica mais baixa. Os separadores elaborados de acordo com a presente invenção podem ser calandrados para fornecer tamanho de poros pequeno, baixa espessura, boa estabilidade de superfície e alta resistência. Os separadores são estáveis sob altas temperaturas e, portanto, podem suportar processos de secagem sob alta temperatura.

O capacitor de acordo com a presente invenção inclui separador que compreende pelo menos uma camada porosa de nanofibras poliméricas que possuem diâmetros médios na faixa de cerca de 50 nm a cerca de 1000 nm, até cerca de 50 nm a cerca de 1000 nm e mesmo cerca de 50 nm a cerca de 500 nm. O termo “nanofibras” designa fibras que possuem diâmetros de menos de 1000 nanômetros. Fibras que possuem diâmetros nestas faixas fornecem estrutura separadora com alta extensão, o que resulta em boa absorção e retenção de eletrólitos devido ao maior contato com eletrodos. O separador possui tamanho médio de poros de fluxo de cerca de 0,01  $\mu\text{m}$  a cerca de 10  $\mu\text{m}$ , até cerca de 0,01  $\mu\text{m}$  a cerca de 5  $\mu\text{m}$  e mesmo cerca de 0,01  $\mu\text{m}$  a cerca de 1  $\mu\text{m}$ . O separador possui porosidade de cerca de 20% a cerca de 90%, até cerca de 40% a cerca de 70%. A alta porosidade do separador também proporciona boa absorção e retenção de eletrólitos no capacitor de acordo com a presente invenção.

Separador útil no capacitor de acordo com a presente invenção possui espessura de cerca de 0,0025 mm a cerca de 0,127 mm, até cerca de 0,0025 mm a cerca de 0,075 mm. O separador é suficientemente espesso para evitar pequenos curtos entre eletrodos positivo e negativo, permitindo ao mesmo tempo bom fluxo de íons entre o cátodo e o ânodo. Os separadores finos criam mais espaço para os eletrodos no interior de célula e, portanto,

proporcionam desempenho aprimorado e vida útil dos capacitores de acordo com a presente invenção.

O separador possui peso base de cerca de 1 g/m<sup>2</sup> a cerca de 30 g/m<sup>2</sup>, até cerca de 5 g/m<sup>2</sup> a cerca de 20 g/m<sup>2</sup>. Caso o peso base do separador seja alto demais, ou seja, acima de cerca de 30 g/m<sup>2</sup>, a resistência iônica pode ser alta demais. Caso o peso base seja baixo demais, ou seja, abaixo de cerca de 1 g/m<sup>2</sup>, o separador pode não ser capaz de reduzir o curto entre os eletrodos positivo e negativo.

O separador possui permeabilidade a ar Frazier de menos de cerca de 24 m<sup>3</sup>/min/m<sup>2</sup>, até menos de cerca de 7,6 m<sup>3</sup>/min/m<sup>2</sup>. Geralmente, quanto mais alta a permeabilidade a ar Frazier, mais baixa a resistência iônica do separador e é desejável, portanto, separador que possua alta permeabilidade a ar Frazier. Em baixos níveis de permeabilidade a ar Frazier, ou seja, menos de cerca de 0,30 m<sup>3</sup>/min/m<sup>2</sup>, a permeabilidade a ar de material de folha é medida mais precisamente como porosidade Gurley Hill e é expressa em segundos/100 cc. A relação aproximada entre porosidade Gurley Hill e permeabilidade a ar Frazier pode ser expressa como:

$$\text{porosidade Gurley Hill (em segundos)} \times \text{Frazier (em cfm/ft}^2\text{)} = 3,1$$

Geralmente, quanto mais baixa a porosidade Gurley Hill, mais baixa a resistência iônica do separador e, portanto, é desejável separador que possua baixa porosidade Gurley Hill.

Os polímeros apropriados para uso no separador incluem quaisquer polímeros termoplásticos e termo ajustáveis que sejam substancialmente inertes para a solução de eletrólitos destinada a uso no capacitor de acordo com a presente invenção. Os polímeros apropriados para uso na formação das fibras do separador incluem, mas sem limitar-se a poliamida alifática, poliamida semi-aromática, álcool polivinílico, celulose, tereftalato de polietileno, tereftalato de polipropileno, tereftalato de polibutileno,

polissulfona, fluoreto de polivinilideno, fluoreto de polivinilideno-hexafluoropropileno, polimetil penteno, sulfeto de polifenileno, politetrafluoroetileno, etileno tetrafluoroetileno, poliacetila, poliuretano, poliamida aromática e suas misturas, combinações e copolímeros.

- 5 Em algumas realizações da presente invenção, pode ser preferível reticular as nanofibras poliméricas, a fim de manter a estrutura porosa e aumentar a integridade mecânica e, por fim, as propriedades de barreira contra pequenos curtos de capacitores de acordo com a presente invenção. Alguns polímeros, incluindo álcool polivinílico, tendem a inchar e  
10 formar gel em eletrólitos alcalinos, enquanto outros, incluindo fluoreto de polivinilideno, metacrilatos de polimetila e poliacrilonitrila, tendem a inchar e formar gel em eletrólitos orgânicos e, portanto, eles necessitam ser reticulados a fim de aumentar a sua integridade mecânica e estabilidade dimensional durante o uso. O inchaço ou gelificação desses polímeros causarão o  
15 fechamento dos poros da estrutura fibrosa. Em certos casos, também se tornarão moles ou degradarão no eletrólito, gerando baixa integridade estrutural. Separadores de álcool polivinílico (PVA) não reticulado, por exemplo, dissolvem-se em água e formam estrutura do tipo gel em eletrólitos alcalinos fortes. Dependendo do polímero do separador, vários agentes  
20 reticulantes e condições reticulantes podem ser utilizados. PVA pode ser reticulado por meio de retícula química, retícula de feixe de elétrons ou retícula de UV. Retícula química de camada de nanofibras de PVA pode ser realizada por meio de tratamento da camada de PVA com dialdeído e ácido, subsequente neutralização do ácido com  $\text{NaHCO}_3$  e lavagem da camada com  
25 água. Retícula de PVA torna-o insolúvel em água, aumenta a sua resistência mecânica e aumenta a sua resistência química.

O processo de fabricação da(s) camada(s) de nanofibras do separador para uso no capacitor de acordo com a presente invenção é descrito

no pedido Internacional nº WO 2003/080905 (Número de Série Norte-Americano 10/822.325), que é incorporado ao presente como referência.

Em realização da presente invenção, o separador de capacitor compreende camada de nanofibras isolada elaborada por meio de passagem isolada de meios de recolhimento móveis ao longo do processo, ou seja, em passagem isolada dos meios de recolhimento móveis sob o pacote de fiação. Apreciar-se-á que a teia fibrosa pode ser formada por um ou mais feixes de fiação que correm simultaneamente ao longo dos mesmos meios de recolhimento móveis.

A(s) camada(s) de nanofibras recolhida(s) é (são) convenientemente unida(s), o que se revelou aumentar a resistência à tensão do separador. O alto nível de resistência ajuda durante o enrolamento das células e também contribui com as propriedades de barreira contra pequenos curtos do separador durante o uso, na presença de solução eletrolítica. A união pode ser realizada por meio de métodos conhecidos, que incluem, mas sem limitar-se a calandragem térmica entre rolos de estreitamento macios aquecidos, união ultrassônica, união de pontos e por meio de união de gás. A união aumenta a resistência da(s) camada(s) de nanofibras, de forma que a(s) camada(s) possa(m) suportar as forças associadas à manipulação e formação em separador útil e, dependendo do método de união utilizado, ajusta propriedades físicas tais como espessura, densidade, tamanho e formato dos poros. Conforme indicado anteriormente, a maior resistência do separador também resulta em integridade mecânica aprimorada durante o uso no capacitor. Ao utilizar-se calandragem térmica, deve-se tomar cuidado para não unir excessivamente o material, de forma que as nanofibras se fundam e não mais retenham a sua estrutura como fibras individuais. No caso extremo, a união excessiva resultaria na fusão completa das nanofibras, de maneira a formar filme.

Os separadores úteis nas baterias de acordo com a presente invenção podem compreender camada isolada de nanofibras poliméricas ou



múltiplas camadas. Quando o separador compreender múltiplas camadas, as múltiplas camadas podem ser camadas das mesmas fibras finas poliméricas formadas por múltiplas passagens da correia de recolhimento móvel abaixo do pacote de fiação no mesmo processo. As múltiplas camadas podem ser  
- 5 alternativamente camadas de fibras finas poliméricas diferentes. As múltiplas camadas podem possuir diferentes características que incluem, mas sem limitar-se a espessura, peso base, tamanho de poros, tamanho de fibra, porosidade, permeabilidade a ar, resistência iônica e resistência à tensão.

### MÉTODOS DE TESTE

10                   Peso base foi determinado por meio de ASTM D-3776, que é incorporado ao presente como referência e relatado em  $\text{g/m}^2$ .

                    Porosidade foi calculada dividindo-se o peso base da amostra em  $\text{g/m}^2$  pela densidade de polímero em  $\text{g/cm}^3$  e pela espessura de amostra em micrômetros, multiplicando-se por 100 e subtraindo-se em seguida de 100%, ou  
15                   seja, percentual de porosidade =  $100 - \text{peso base}/(\text{densidade} \times \text{espessura}) \times 100$ .

                    Diâmetro das fibras foi determinado conforme segue. Dez imagens de microscópio eletrônico de varredura (SEM) em ampliação de 5000x foram retiradas de cada amostra de camada de nanofibras. O diâmetro de 11 (onze) nanofibras claramente diferenciáveis foi medido a partir das fotografias e  
20                   registrado. Não foram incluídos defeitos (ou seja, conjuntos de nanofibras, gotas de polímero, intersecções de nanofibras). Foi calculado o diâmetro médio de fibra para cada amostra.

                    Espessura foi determinada por meio de ASTM D1777, que é incorporado ao presente como referência e é relatado em mils e convertido em  
25                   micrômetros.

                    Resistência iônica em eletrólito de KOH é medida da resistência de separador ao fluxo de íons e foi determinada conforme segue. Amostras foram cortadas em pedaços pequenos (2,54 cm x 2,54 cm) e embebidas em

hidróxido de potássio a 40% por uma noite para garantir umectação completa. Amostras foram colocadas em sanduíche entre duas cunhas de Teflon® com janela de  $1 \text{ cm}^2$  que expõe a amostra. O sanduíche de cunhas de Teflon® e amostra foi colocado em célula de resistência que contém dois eletrodos de platina, de tal forma que a janela ficasse de frente para os dois eletrodos. A - 5 resistência foi medida a 1 kHz utilizando miliôhmetro HP. A medição foi repetida sem nenhum separador entre as cunhas de Teflon®. A diferença entre as duas leituras é a resistência (miliohms) da amostra. A resistência do separador é multiplicada em seguida pela área dos eletrodos ( $1 \text{ cm}^2$  neste 10 caso) e os resultados são relatados em miliohm.cm<sup>2</sup>.

Resistência iônica em eletrólito orgânico é medida da resistência de separador ao fluxo de íons e foi determinada conforme segue. Amostras foram cortadas em pedaços pequenos (diâmetro de 0,75) e embebidas em 0,5 M trifluorometanossulfonato de lítio (LiFTS) em eletrólito de carbonato de propileno: carbonato de etileno: dimetoxietano (22:8:70). A resistência do 15 separador é medida utilizando Interface Eletroquímica Solartron 1287 junto com Analisador de Resposta de Freqüências Solartron 1252 e software Zplot. A célula de teste possuía área de eletrodos de  $1,875 \text{ cm}^2$  que fica em contato com o separador umedecido. As medições são realizadas em amplitude AC de 20 5 mV e na faixa de freqüências de 10 Hz a 100.000 Hz. A intercepção de alta freqüência na plotagem Nyquist é a resistência do separador (ohms). A resistência do separador (ohms) é multiplicada pela área do eletrodo ( $1,875 \text{ cm}^2$ ) para gerar ohm.cm<sup>2</sup>.

Número MacMullin (Nm) é número sem dimensões e é 25 medida da resistência iônica do separador, sendo definido como razão entre a resistividade de amostra de separador cheia com eletrólito e a resistividade de volume equivalente do eletrólito isolado. Ele é expresso por:

$$Nm = (R_{\text{separador}} \times A_{\text{eletrodo}}) / (\rho_{\text{eletrólito}} \times t_{\text{separador}})$$

em que  $R_{\text{separador}}$  é a resistência do separador em ohm,  $A_{\text{eletrodo}}$  é a área do eletrodo em  $\text{cm}^2$ ,  $\rho_{\text{eletrólito}}$  é a resistividade do eletrólito em  $\text{ohm.cm}$ ,  $t_{\text{separador}}$  é a espessura do separador em cm. A resistividade de eletrólito KOH a 40% a 25 °C é de 2,22  $\text{ohm.cm}$  e a resistividade de 0,5 M trifluorometanossulfonato de lítio (LiTFS) em eletrólito de carbonato de propileno: carbonato de etileno: dimetoxietano (22:8:70) a 25 °C é de 182  $\text{ohm.cm}$ .

Permeabilidade a ar Frazier é medida da permeabilidade a ar de materiais porosos e é relatada em unidades de  $\text{ft}^3/\text{min}/\text{ft}^2$ . Ela mede o volume do fluxo de ar através de material sob diferencial de pressão de 12,7 mm da água. Orifício é montado em sistema a vácuo para restringir o fluxo de ar através da amostra até quantidade mensurável. O tamanho do orifício depende da porosidade do material. Permeabilidade Frazier é medida em unidades de  $\text{ft}^3/\text{min}/\text{ft}^2$  utilizando manômetro duplo da Sherman W. Frazier Co. com orifício calibrado e convertida em unidades de  $\text{m}^3/\text{min}/\text{m}^2$ .

Porosidade Gurley Hill é o tempo necessário para que dado volume de ar (cem centímetros cúbicos) passe através de área de material (uma polegada quadrada) sob pressão de cerca de 12,5 cm de água. A porosidade Gurley Hill foi determinada por meio de TAPPI T460/ASTM D726, que é incorporado ao presente como referência, e relatada em segundos.

Tamanho médio de poros de fluxo foi medido de acordo com a Denominação ASTM E 1294-89, *Standard Test Method for Pore Size Characteristics of Membrane Filters Using Automated Liquid Porosimeter*, que mede aproximadamente as características de tamanho de poro de membranas com diâmetro de tamanho de poro de 0,05  $\mu\text{m}$  a 300  $\mu\text{m}$  utilizando método de ponto de borbulhamento automatizado de Designação

ASTM F 316 utilizando porosímetro de fluxo capilar (modelo número CFP-34RTF8A-3-6-L4, Porous Materials, Inc. (PMI), Ithaca NY). Amostras individuais (diâmetro de 8, 20 ou 30 mm) foram umedecidas com fluido com baixa tensão superficial (1,1,2,3,3,3-hexafluoropropeno ou "Galwick", que possui tensão superficial de 16 dyne/cm). Cada amostra foi colocada em suporte, aplicou-se pressão diferencial de ar e o fluido foi removido da amostra. A pressão diferencial em que o fluxo úmido é igual à metade do fluxo seco (fluxo sem solvente umectante) é utilizada para calcular o tamanho médio de poros de fluxo utilizando software fornecido.

Resistência à tensão foi medida de acordo com ASTM D5035-95, *Standard Test Method for Breaking Force and Elongation of Textile Fabrics (Strip Method)* e foi relatada em kg/cm<sup>2</sup>.

#### **EXEMPLOS**

Separadores de capacitores úteis em capacitores de acordo com a presente invenção serão descritos com mais detalhes nos exemplos a seguir. Aparelho de eletrossopro conforme descrito no Pedido Internacional nº WO 2003/080905 foi utilizado para produzir os separadores de fibras finas descritos nos Exemplos abaixo.

#### **EXEMPLOS 1 A 7**

Camadas de nanofibras foram elaboradas por meio de eletrossopro de solução de polímero Nylon 66-FE 3218 da DuPont que possui densidade de 1,14 g/cm<sup>3</sup> (disponível por meio da E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware) a 24% em peso em ácido fórmico (disponível por meio da Kemira Oyj, Helsinque, Finlândia). Pacote de fiação que contém bocais de fiação e bocais de injeção de gás foi mantido sob temperatura de cerca de 17 °C a cerca de 26 °C e a pressão da solução nos bocais de fiação a cerca de 9 bar a cerca de 13 bar. A fieira foi isolada eletricamente e aplicou-se voltagem de 65 kV ao longo da fieira.

Injetou-se ar comprimido sob temperatura de cerca de 34 °C a cerca de 79 °C através dos bocais de injeção de gás a partir do pacote de fiação em velocidade de cerca de 4,7 m<sup>3</sup>/min a cerca de 6 m<sup>3</sup>/min e pressão de 240 mm de H<sub>2</sub>O a cerca de 410 mm de H<sub>2</sub>O. As fibras saíram dos bocais de fiação para o ar sob pressão atmosférica, umidade relativa de cerca de 19% a cerca de 72% e temperatura de cerca de 13 °C a cerca de 24 °C. As fibras foram depositadas em distância de cerca de 300 mm a cerca de 360 mm abaixo da saída do pacote sobre correia porosa que se move em velocidade de cerca de 5,7 m/min a cerca de 14,7 m/min. Câmara a vácuo abaixo da correia porosa assistiu na deposição das fibras. As amostras de camadas de nanofibra foram formadas por meio de depósito das fibras diretamente sobre a correia de recolhimento móvel, seja em passagem única (formando uma única camada de nanofibra) ou diversas passagens (formando diversas camadas de nanofibras) da correia de recolhimento móvel sob o pacote de fiação, conforme especificado abaixo. As camadas de nanofibras isoladas não poderão ser separadas em mais de uma camada de nanofibras por meios comuns.

### EXEMPLO 1

Camada de nanofibras foi elaborada por meio de eletrossopro da solução através do pacote de fiação sob temperatura de 17 °C com a pressão da solução nos bocais de fiação a 13 bar. Ar comprimido sob temperatura de 34 °C foi injetado através dos bocais de injeção de gás a partir do pacote de fiação sob velocidade de 5 m<sup>3</sup>/min e pressão de 240 mm de H<sub>2</sub>O. As fibras foram depositadas a 300 mm abaixo da saída do pacote sobre correia porosa que se move a 5,7 m/min. A amostra de camada de nanofibras foi elaborada em uma única passagem da correia de recolhimento móvel abaixo do pacote de fiação sem forro, por meio de depósito das fibras diretamente sobre a correia de recolhimento móvel.

### **EXEMPLO 2**

Camada de nanofibras foi elaborada por meio de eletrossopro da solução como no Exemplo 1 através do pacote de fiação sob temperatura de 24 °C com a pressão da solução nos bocais de fiação a 11 bar. Ar comprimido sob temperatura de 60 °C foi injetado através dos bocais de injeção de gás a partir do pacote de fiação sob velocidade de 5,5 m<sup>3</sup>/min e pressão de 320 mm de H<sub>2</sub>O. As fibras foram depositadas a 330 mm abaixo da saída do pacote sobre correia porosa que se move a 7,4 m/min. A amostra de camada de nanofibras foi elaborada em uma única passagem da correia de recolhimento móvel abaixo do pacote de fiação, sem forro, por meio de depósito das fibras diretamente sobre a correia de recolhimento móvel.

### **EXEMPLO 3**

Camada de nanofibras foi elaborada por meio de eletrossopro da solução como no Exemplo 1 através do pacote de fiação sob temperatura de 22 °C com a pressão da solução nos bocais de fiação a 10 bar. Ar comprimido sob temperatura de 70 °C foi injetado através dos bocais de injeção de gás a partir do pacote de fiação sob velocidade de 6 m<sup>3</sup>/min e pressão de 290 mm de H<sub>2</sub>O. As fibras foram depositadas a 330 mm abaixo da saída do pacote sobre correia porosa que se move a 7,4 m/min. A amostra de camada de nanofibras foi elaborada em uma única passagem da correia de recolhimento móvel abaixo do pacote de fiação, sem forro, por meio de depósito das fibras diretamente sobre a correia de recolhimento móvel.

### **EXEMPLO 4**

Camadas de nanofibras foram elaboradas por meio de eletrossopro da solução do Exemplo 1 através do pacote de fiação sob temperatura de 20 °C com a pressão da solução nos bocais de fiação a 12 bar. Ar comprimido sob temperatura de 35 °C foi injetado através dos bocais de injeção de gás a partir do pacote de fiação sob velocidade de 5

m<sup>3</sup>/min e pressão de 260 mm de H<sub>2</sub>O. As fibras foram depositadas a 300 mm abaixo da saída do pacote sobre correia porosa que se move a 11,3 m/min. A amostra de camada de nanofibras foi elaborada sem forro, por meio de depósito das fibras diretamente sobre a correia de recolhimento móvel, em três passagens da correia móvel sob o pacote de fiação.

#### **EXEMPLO 5**

Camadas de nanofibras foram elaboradas por meio de eletrossopro da solução como no Exemplo 1 através do pacote de fiação sob temperatura de 26 °C com a pressão da solução nos bocais de fiação a 11 bar. Ar comprimido sob temperatura de 60 °C foi injetado através dos bocais de injeção de gás do pacote de fiação em velocidade de 5,5 m<sup>3</sup>/min e pressão de 400 mm de H<sub>2</sub>O. As fibras foram depositadas a 330 mm abaixo da saída do pacote sobre correia porosa que se move a 14,7 m/min. A amostra de camada de nanofibras foi elaborada sem forro, por meio de depósito das fibras diretamente sobre a correia de recolhimento móvel, em três passagens da correia móvel sob o pacote de fiação.

#### **EXEMPLO 6**

Camadas de nanofibras foram elaboradas por meio de eletrossopro da solução como no Exemplo 1 através do pacote de fiação sob temperatura de 21 °C com a pressão da solução nos bocais de fiação a 10 bar. Injetou-se ar comprimido sob temperatura de 71 °C através dos bocais de injeção de gás a partir do pacote de fiação sob velocidade de 5 m<sup>3</sup>/min e pressão de 410 mm de H<sub>2</sub>O. As fibras foram depositadas a 330 mm abaixo da saída do pacote sobre correia porosa em movimento a 14,7 m/min. A amostra de camada de nanofibras foi elaborada sem forro, depositando-se as fibras diretamente sobre a correia de recolhimento móvel, em três passagens da correia móvel sob o pacote de fiação.

#### **EXEMPLO 7**

Camadas de nanofibras foram elaboradas por meio de eletrossopro

da solução do Exemplo 1 através do pacote de fiação sob temperatura de 23 °C com a pressão da solução nos bocais de fiação a 13 bar. Injetou-se ar comprimido sob temperatura de 45 °C através dos bocais de injeção de gás do pacote de fiação sob velocidade de 5,5 m<sup>3</sup>/min. As fibras foram depositadas 300 mm abaixo da saída do pacote sobre correia porosa que se move a 5 m/min. A amostra da camada de nanofibras foi elaborada sem forro, depositando-se as fibras diretamente sobre a correia de recolhimento móvel em quatro passagens da correia móvel sob o pacote de fiação.

Para ilustrar os efeitos de união, a amostra de camada de nanofibras do Exemplo 7 foi calandrada utilizando as condições relacionadas na Tabela 1.

TABELA 1

Condições de união			Espessura μm	Porosidade Gurley Hill seg	Resistência à tensão MD kg/cm <sup>2</sup>
Temp. °F (°C)	Pressão pli (kg/cm)	Velocidade de linha ft/min (m/min)			
Não unido			54	0,4	30
100 (38)	500 (89)	10 (3,0)	31	0,6	79
100 (38)	1000 (179)	10 (3,0)	30	1,1	87
100 (38)	1500 (268)	10 (3,0)	27	1,5	
100 (38)	2000 (357)	10 (3,0)	27	1,4	82
250 (120)	500 (89)	10 (3,0)	27	1,1	100
250 (120)	1000 (179)	10 (3,0)	24	3,7	122
250 (120)	1500 (268)	10 (3,0)	30	5,0	93
250 (120)	2000 (357)	10 (3,0)	28	7,0	100

Como se pode observar por meio da Tabela 1, a união das camadas de nanofibras resultou em redução da espessura e aumento da resistência. Separadores de capacitores unidos desta forma possuem maior densidade e maior barreira contra curtos durante o uso.



**TABELA 2**

Ex.	Espessura mil (mm)	Peso base g/m <sup>2</sup>	Diâmetro da fibra, nm	Permeabilidade a ar Frazier, cfm/ft <sup>2</sup> (m <sup>3</sup> /min/m <sup>2</sup> )	Resistência à tensão, kg/cm <sup>2</sup>	Tamanho médio do fluxo de poros, µm	Porosidade %	Resistência iônica*, ohm-cm <sup>2</sup>	Nº MacMullin
1	1,53 (0,039)	10,4	414	25,5 (7,77)	18,2	3,97	76,6	1,92	2,7
2	1,58 (0,040)	10,5	677	56,2 (17,1)	24,8	6,70	77,2	2,51	3,5
3	1,37 (0,035)	10,6	946	65,6 (20,0)	35,1	7,25	73,3	2,64	4,2
4	3,60 (0,091)	28,5	459	8,40 (2,56)	25,2	2,65	72,7	3,96	2,4
5	3,80 (0,096)	29,9	647	13,1 (3,99)	35,1	4,17	72,8	5,31	3,1
6	3,55 (0,090)	29,0	945	18,2 (5,55)	37,8	4,98	71,8	4,51	2,8
7	2,12 (0,054)	14,7	430	11,8 (3,60)	31,0	2,69	76,1		

\* Conforme medido em 0,5 molar trifluorometanossulfonato de lítio (LiTFS), solução de eletrólitos de carbonato de propileno: carbonato de etileno: dimetoxietano (22:8:70).

Os separadores discutidos nos Exemplos 1 a 7 exibem baixa resistência iônica e boas propriedades de barreira. A resistência iônica dos separadores é relatada como número MacMullin e depende da espessura e porosidade do separador. Boa barreira é fornecida pelo pequeno tamanho de poros apesar da baixa espessura e é adicionalmente evidenciada pelas resistências à tensão superiores dos tecidos. Separadores com fibras muito finas exibem boas propriedades de barreira apesar da baixa espessura, pois quantidade maior de fibras pode ser embalada na mesma estrutura separadora.

#### EXEMPLO 8

Camadas de nanofibras foram elaboradas por meio de eletrossopro de solução de polímero de álcool polivinílico (PVA) DuPont Elvanol® 80-18 que possui densidade de  $1,26 \text{ g/cm}^3$  (disponível por meio da E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware) a 16% em peso em água, substancialmente conforme descrito no Exemplo 1. A temperatura da solução no pacote foi de  $42^\circ\text{C}$  com a pressão da solução nos bocais de fiação a 2,5 bar. A fieira foi isolada eletricamente e recebeu voltagem de 80 kV. Ar comprimido sob temperatura de  $60^\circ\text{C}$  foi injetado através dos bocais de injeção de gás a partir do pacote de fiação sob velocidade de 1000 l/min. As fibras foram depositadas a 300 mm abaixo da saída do pacote sobre correia porosa que se move a 1 m/min. Câmara a vácuo abaixo da correia porosa assistiu na deposição das fibras. A amostra de camada de nanofibras foi depositada sobre forro (tecido *spunbond* de PET a  $30 \text{ g/m}^2$  disponível por meio da Kolon Industries, Inc., Coréia) posicionado sobre a correia porosa em duas passagens da correia de recolhimento móvel abaixo do pacote de fiação. A amostra de camada de nanofibras foi passada através de secador a  $100^\circ\text{C}$ .

A amostra de camada de nanofibras foi removida em seguida do

forro e submetida a reticulação conforme segue. Líquido de reação foi preparado por meio de mistura de 20 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, 200 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 50 g de glutaraldeído em 1000 g de água. Amostra de 20,3 a 35,5 cm da amostra de camada de nanofibras foi imersa no líquido de reação sob temperatura de 80 °C por um a dois minutos. A amostra foi imersa em água em seguida por cinco minutos, imersa em seguida em 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  por cinco minutos e imersa em seguida em água por dez minutos. A amostra resultante foi seca por meio de remoção de água da amostra.

#### EXEMPLO 9

Camadas de nanofibras foram elaboradas por meio de eletrossopro da solução nas mesmas condições do Exemplo 8, com exceção de que a voltagem aplicada foi de 76 kV e a velocidade da linha foi de 0,5 m/min. A amostra de camada de nanofibras foi depositada sobre forro (tecido *spunbond* de PET com 30 g/m<sup>2</sup> disponível por meio da Kolon Industries, Inc., Coréia) posicionado sobre a correia porosa em duas passagens da correia de recolhimento móvel abaixo do pacote de fiação.

A amostra de camada de nanofibras foi removida em seguida do forro e submetida a retícula, conforme descrito no Exemplo 8.

#### EXEMPLO 10

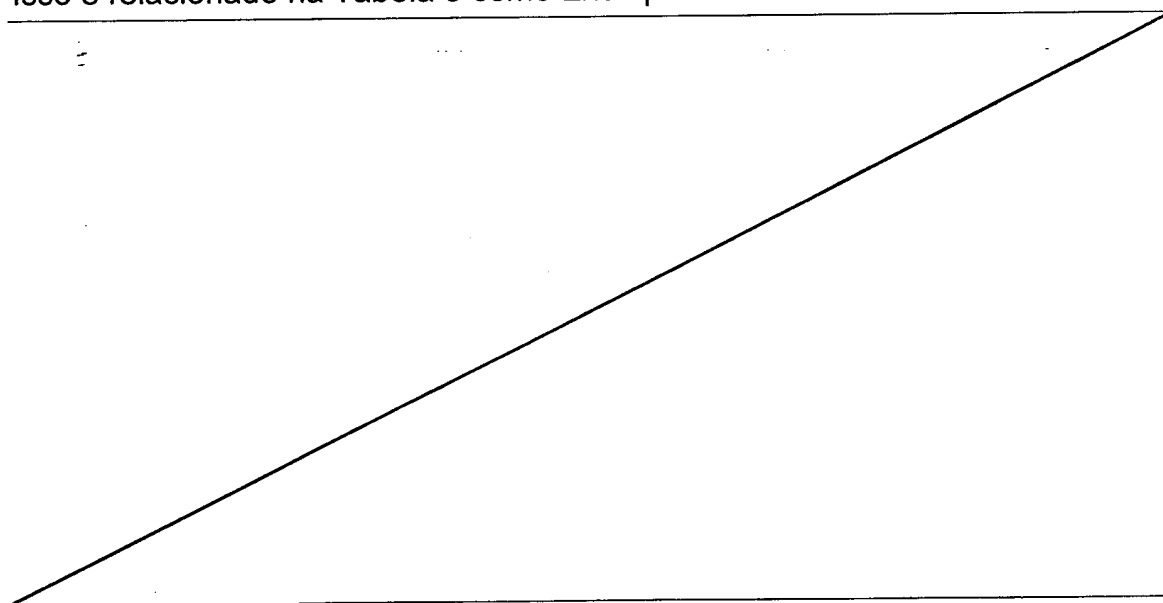
Camadas de nanofibras foram elaboradas por meio de eletrossopro da solução nas mesmas condições do Exemplo 8, com as exceções de que a voltagem aplicada foi de 75 kV e a velocidade de linha foi de 0,3 m/min. A amostra de camada de nanofibras foi depositada sobre forro (tecido *spunbond* de PET de 30 g/m<sup>2</sup> disponível por meio da Kolon Industries, Inc., Coréia) posicionado sobre a correia porosa em duas passagens da correia de recolhimento móvel abaixo do pacote de fiação.

A amostra de camada de nanofibras foi removida em seguida do forro e submetida a retícula conforme descrito no Exemplo 8.

**EXEMPLO 11**

Camada de nanofibras foi elaborada por meio de eletrossopro da solução conforme descrito no Exemplo 8 com as exceções a seguir. A solução de eletrossopro foi polímero de álcool polivinílico (PVA) da DuPont 8018 a 17% em peso em água. A temperatura da solução no pacote foi de 62 °C com a pressão da solução nos bocais de fiação em 3,4 bar. A fieira foi isolada eletricamente e aplicou-se voltagem de 70 kV. Ar comprimido sob temperatura de 92 °C foi injetado através dos bocais de injeção de gás do pacote de fiação sob velocidade de 700 l/min. As fibras foram depositadas 450 mm abaixo da saída do pacote sobre correia porosa que se move a 1,3 m/min. A amostra de camada de nanofibras foi depositada sobre forro (tecido *spunbond* de PET de 30 g/m<sup>2</sup> disponível por meio da Kolon Industries, Inc., Coréia) posicionado sobre a correia porosa em passagem isolada da correia de recolhimento móvel abaixo do pacote de fiação.

A amostra de camada de nanofibras foi removida em seguida do forro e submetida a retícula conforme descrito no Exemplo 8, com exceção de que amostra de 20,3 x 35,5 cm foi imersa no líquido de reação por dez minutos. Isso é relacionado na Tabela 3 como Exemplo 11.



**TABELA 3**

Ex.	Espessura mil (mm)	Peso base, g/m <sup>2</sup>	Diâmetro da fibra, nm	Permeab. a ar Frazier, cfm/ft <sup>2</sup> (m <sup>3</sup> /min/m <sup>2</sup> )	Porosidade Gurley Hill, seg	Resist. à tensão MD, kg/cm <sup>2</sup>	Tamanho médio dos poros de fluxo, µm	Porosidade %	Resist. iônica, miliohm- cm <sup>2</sup>	Nº MacMullin
8	0,8 (0,020)	12,4	395	0,659 (0,201)	4,70	228	0,49	46,5	21	4,7
9	1,2 (0,030)	17,9	334	0,425 (0,130)	7,30	210	0,48	48,5	34	5,1
10	1,4 (0,036)	21,1	295	0,352 (0,107)	8,80	204	0,44	48,0	46	5,9
11	1,27 (0,032)	8,40	2150	107 (32,6)	0,029			77,2	26,8	3,8

\*\* Conforme medido em solução de eletrólitos de KOH a 40%.

Como se pode observar por meio da Tabela 3, as amostras de PVA reticulado dos Exemplos 8 a 11 possuem bom equilíbrio de resistência iônica e barreira contra pequenos curtos. O pequeno tamanho de poro dos separadores fornecerá mais resistência a pequenos curtos. Os separadores oferecem resistência muito baixa ao fluxo de íons.

### REIVINDICAÇÕES

1. CAPACITOR DE CAMADA DUPLA ELETROQUÍMICO, caracterizado pelo fato de que possui um separador que compreende uma camada porosa de nanofibras poliméricas que possuem diâmetro médio na  
-5 faixa de cerca de 50 nm a cerca de 1000 nm, em que a camada porosa de nanofibra possui tamanho médio de poros de fluxo entre cerca de 0,01  $\mu\text{m}$  e cerca de 10  $\mu\text{m}$ , espessura entre cerca de 0,0025 mm (0,1 mils) e cerca de 0,127 mm (5 mils), peso base entre cerca de 1  $\text{g}/\text{m}^2$  e cerca de 30  $\text{g}/\text{m}^2$ , porosidade entre cerca de 20% e cerca de 90%, permeabilidade a ar Frazier de  
10 menos de cerca de 24  $\text{m}^3/\text{min}/\text{m}^2$  (80  $\text{cfm}/\text{ft}^2$ ) e número MacMullin entre cerca de 2 e cerca de 15.

2. CAPACITOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o separador possui resistência iônica entre cerca de 1  $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$  e cerca de 5  $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$  em 0,5 de molar  
15 trifluorometanossulfonato de lítio (LiTFS), solução de eletrólitos de carbonato de propileno: carbonato de etileno: dimetoxietano (22:8:70).

3. CAPACITOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o separador possui resistência iônica de menos de cerca de 100 miliohm. $\text{cm}^2$  em solução de eletrólitos de hidróxido de potássio  
20 (KOH) a 40%.

4. CAPACITOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o separador possui número MacMullin entre cerca de 2 e cerca de 6.

5. CAPACITOR, de acordo com a reivindicação 1,  
25 caracterizado pelo fato de que as fibras são formadas de um polímero selecionado a partir da lista que consiste de poliamida alifática, poliamida semi-aromática, álcool polivinílico, celulose, tereftalato de polietileno, tereftalato de polipropileno, tereftalato de polibutileno, polissulfona, fluoreto de polivinilideno,

fluoreto de polivinilideno-hexafluoropropileno, polimetil penteno, sulfeto de polifenileno, politetrafluoroetileno, etileno tetrafluoroetileno, poliacetila, poliuretano, poliamida aromática e suas misturas, combinações e copolímeros.

6. CAPACITOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o capacitor é um supercapacitor, ultracapacitor ou pseudocapacitor.

7. CAPACITOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o eletrólito utilizado é um eletrólito aquoso ou eletrólito orgânico.

8. CAPACITOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o separador compreende múltiplas camadas porosas de nanofibra.

9. CAPACITOR, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o separador compreende múltiplas camadas porosas de nanofibra que compreendem polímeros diferentes.

10. CAPACITOR, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o separador compreende múltiplas camadas porosas de nanofibra que possuem características diferentes selecionadas a partir da relação que consiste de espessura, peso base, tamanho de poros, tamanho de fibras, porosidade, permeabilidade a ar, resistência iônica e resistência à tensão.



P.0617584-8

**RESUMO****“CAPACITOR DE CAMADA DUPLA ELETROQUÍMICO”**

A presente invenção refere-se a capacitores eletroquímicos de camada dupla que vantajosamente incluem separadores que compreendem  
5 pelo menos uma camada porosa de nanofibras que possuem diâmetros médios de cerca de 50 nm a cerca de 1000 nm que fornecem combinações aprimoradas de espessura reduzida, barreira contra o desenvolvimento de pequenos curtos circuitos e baixa resistência iônica em comparação com separadores capacitores conhecidos.