

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(1) Número de publicación: 2 725 439

51 Int. Cl.:	
H01G 11/46	(2013.01)
H01G 11/86	(2013.01)
H01G 11/28	(2013.01)
H01G 11/24	(2013.01)
H01M 4/75	(2006.01)
H01B 1/08	(2006.01)
B82B 3/00	(2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

Т3

86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacion	al: 23.10.2014		PCT/US2014	/061990
87) Fecha y número de publicación internacional:	07.05.2015	6 WO1	5065807	
96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea:	23.10.2014	E 14	857274 (6)	
Fecha y número de publicación de la concesión europea:	09.01.2019	EP 3	060517	

(54) Título: Electrodos con nano-características y cables coaxiales de almacenamiento de energía a partir de los mismos

(30) Prioridad:

25.10.2013 US 201361895738 P

 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 24.09.2019 73 Titular/es:



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 con nano-características y cables coaxiales de almacenamiento de energía a partir de los mismos

5 Campo

10

Las realizaciones desveladas se refieren a electrodos, a cables coaxiales y a supercondensadores.

Antecedentes

El cable coaxial, también denominado coax, es una de las disposiciones de cable más comunes y básicas usadas para llevar electricidad o señales. El cable coaxial tiene un conductor eléctrico interno cubierto por una capa de aislante eléctrico (dieléctrico), que está cubierto por un escudo eléctricamente conductor tubular externo.

- 15 Una ventaja significativa del diseño coaxial es que los campos eléctrico y magnético se restringen dentro del escudo externo esencialmente sin ninguna fuga. En otras palabras, los campos eléctricos o magnéticos externos se bloquean de inducir interferencia a las señales que se propagan dentro del cable. Esta peculiaridad del cable coaxial lo hace atractivo para muchas aplicaciones, tales como sistemas electrónicos en aeronaves y estaciones espaciales, en la distribución de la señal de vídeo o la televisión por cable, las conexiones de datos de los ordenadores, etc. En una aplicación particular, el cable coaxial se ha usado como conector en una Misión de Reabastecimiento de combustible
- Robótico (RRM, por sus siglas en inglés) fuera de la estación espacial internacional.
- Los supercondensadores, también conocidos como condensadores electroquímicos, se han vuelto dispositivos de almacenamiento de energía populares en los últimos años. El documento US 2010/002357 A1 desvela supercondensadores y un método de fabricación de electrodos que comprende: hacer crecer nano-características de óxidos metálicos sobre un colector de corriente metálico y depositar un revestimiento de material electroquímicamente activo sobre dichas nano-características. En comparación con otros dispositivos de almacenamiento, tales como baterías, los supercondensadores tienen tasas de carga-descarga más rápidas, densidades de potencia más altas y tiempos de vida más largos. Como una firma de su rendimiento, su seguridad y su confianza, los supercondensadores se han empleado recientemente en las puertas de emergencia del Airbus A380. El dióxido de manganeso (MnO₂) se
- ha usado como un material de electrodos electroquímicamente activo prometedor debido a sus características excepcionales, tales como alta capacitancia específica teórica (~ 1.400 F·g⁻¹), abundancia natural y respeto al medio ambiente. Sin embargo, la conductividad eléctrica relativamente escasa del MnO₂ se ha vuelto el cuello de botella principal que evita que los supercondensadores con MnO₂ alcancen los valores teóricos.
 - Sumario

40

Este Sumario se proporciona para introducir una breve selección de conceptos desvelados de una manera simplificada que se describen adicionalmente con detalle en la Descripción detallada incluyendo los dibujos proporcionados. Este Sumario no pretende limitar el alcance de la materia objeto reivindicada.

Los electrodos con nano-características desvelados incluyen un cable metálico interno que tiene nanobigotes (NW, por sus siglas en inglés) que protruyen del cable metálico o de aleación metálica, un material eléctricamente conductor sobre los NW para proporcionar NW revestidos y una capa de material electroquímicamente activo sobre los NW
 revestidos. Como se usa en el presente documento, el término "nano-características" se refiere a estructuras protuberantes espaciadas entre sí formadas íntegramente y que se extienden hacia fuera desde un núcleo de un cable metálico o de aleación metálica. Las nano-características pueden comprender, pero no se limitan a, nanovarillas, nanocables y otras nanoestructuras. Además, como se usa en el presente documento, la frase "material electroquímicamente activo" se define con significado de un material que tiene sitios activos para las reacciones electroquímicas/faradaicas.

- Los cables coaxiales de almacenamiento de energía (ES-CC) desvelados incluyen electrodos con nano-características para al menos uno de su electrodo interno y su electrodo externo, junto con un separador poroso iónico y un electrolito generalmente sólido entre el electrodo interno y el electrodo externo. En una realización el separador poroso iónico y
- el electrolito sólido pueden proporcionarse por el mismo material/capa, tal como un separador polimérico poroso embebido en el electrolito, de tal manera que cada lado del separador poroso iónico se revista con electrolito. El separador poroso iónico y el electrolito también pueden ser capas separadas. El electrolito puede ser un líquido con la condición de que se proporcione un sistema bien sellado. Los ES-CC desvelados proporcionan la característica de integrar un cable coaxial con un dispositivo de almacenamiento de energía en una unidad que proporcionan tanto la capacidad de transmitir electricidad como de almacenar energía.

Breve descripción de los dibujos

Ahora se hará referencia a los dibujos que acompañan, que no se dibujan necesariamente a escala, en donde:

65

La Figura 1A representa etapas en un método de ejemplo de fabricación de un electrodo con nano-características desvelado que comprende un núcleo de cobre que tiene NW de CuO@AuPd@MnO2 que protruyen en el mismo, donde Y@X se usa para indicar que X está sobre Y, mientras que las Figuras 1B-D son imágenes escaneadas de la estructura siguiendo ciertas etapas del método, de acuerdo con una realización de ejemplo.

- Las Figuras 2A-F muestran el rendimiento electroquímico de los NW de CuO@AuPd@MnO2 desvelados.
- La Figura 3A es un diagrama esquemático en corte abierto de un ESCC desvelado que incluye un electrolito sólido. La Figura 3B muestra cambios sutiles de curvas CV recogidas a una velocidad de barrido de 100 m Vs⁻¹ que se muestran bajo diferentes ángulos de flexión que varían de 0 a 180°, la Figura 3C muestra que flexionar el dispositivo hasta 100 veces a diferentes ángulos de flexión evidenció excelente capacidad de flexión y la Figura 3D muestra
- curvas de carga-descarga galvanostática (GCD) de un dispositivo desvelado a diferentes densidades de corriente. 10 Las Figuras 4A y 4B muestran la vida del ciclo y el diagrama de Ragone, mostrando la Figura 4A el rendimiento del ciclo de un dispositivo desvelado a una velocidad de barrido de 1.000 mV s-1 para 14.000 ciclos, mostrando la Figura 4B las densidades de potencia y energía de un dispositivo desvelado.
- 15 Descripción detallada

Las realizaciones desveladas en esta descripción se describen con referencia a las figuras adjuntas, en donde los números de referencia similares se usan a lo largo de todas las figuras para designar elementos similares o equivalentes. Las figuras no están dibujadas a escala y se proporcionan meramente para ilustrar las realizaciones desveladas. Se describen a continuación varios aspectos con referencia a las aplicaciones de ejemplo para ilustración. Debe entenderse que numerosos detalles específicos, relaciones y métodos se exponen para proporcionar un entendimiento completo de las realizaciones desveladas.

- Un experto habitual en la materia relevante, sin embargo, reconocerá fácilmente que la materia objeto desvelada en 25 el presente documento puede practicarse sin uno o más de los detalles específicos o con otros métodos. En otros casos, las estructuras u operaciones bien conocidas no se muestran en detalle para evitar oscurecer estructuras u operaciones que no se conocen bien. Aunque se ha descrito lo que se cree que son las realizaciones preferidas de la invención, aquellos expertos en la materia reconocerán que pueden realizarse a las mismas modificaciones distintas y adicionales sin salir del alcance verdadero de la invención como se define por las reivindicaciones adjuntas.
- 30

20

5

Las realizaciones desveladas incluyen métodos de fabricación de electrodos con nano-características desvelados y los EE-CC a partir de los mismos. Para formar electrodos con nano-características desvelados, las nanocaracterísticas de óxido metálico se hacen crecer sobre un cable metálico o de aleación metálica usando un tratamiento térmico en un entorno oxidante (por ejemplo, aire). Una capa de material eléctricamente conductor se

35 deposita en las nano-características para formar nano-características revestidas de metal. Una capa de material electroquímicamente activo, que puede ser un material pseudocondensador o no pseudocondensador, se deposita sobre las nano-características revestidas. En algunas realizaciones, el cable metálico es un cable de cobre y el óxido metálico es óxido de cobre, el depositar el material eléctricamente conductor deposita una capa metálica o de aleación metálica usando metalizado por bombardeo. La capa de material electroquímicamente activo en general se 40 electrodeposita, típicamente un óxido de metal de transición, tales como que comprenden RuO₂, MnO₂, NiO o Co₃O₄.

La Figura 1A representa etapas en un método 100 de ejemplo de fabricación de un electrodo con nano-características desvelado que se muestra que comprende un núcleo de cobre como un cable metálico particular que tiene NW de CuO@AuPd@MnO2 que protruyen en el mismo para su uso como un electrodo interno. La etapa 101 comprende 45 hacer crecer las nano-características de óxido metálico sobre un cable metálico o de aleación metálica usando un tratamiento térmico en un entorno oxidante. La etapa 101 se muestra en la Figura 1A como un tratamiento térmico oxidante de un cable de cobre que oxida la superficie externa del cable de cobre para formar NW de CuO.

- La etapa 102 comprende depositar un material eléctricamente conductor sobre las nano-características para formar 50 nano-características revestidas. El revestimiento puede comprender un metal, una aleación metálica u otro material eléctricamente conductor, tales como polímeros conductores que son generalmente polímeros conjugados (por ejemplo, un politiofeno) o grafito o materiales similares. Como se usa en el presente documento, un material eléctricamente conductor proporciona una conductividad eléctrica de al menos 10 S·m⁻¹ a 20 °C. La etapa 102 se muestra en la Figura 1A como un revestimiento de bombardeo metálico que deposita nanopartículas de AuPd sobre
- 55 los NW de CuO para formar CuO@AuPd.

La etapa 103 comprende depositar un revestimiento de material electroquímicamente activo (material activo) sobre las nano-características revestidas para formar al menos un electrodo con nano-características. La etapa 103 se muestra en la Figura 1A como electrodeposición de MnO2 como el material electroquímicamente activo que completa el electrodo con nano-características de CuO@AuPd@MnO2 mostrado como 150.

Para formar un ESCC desvelado, se proporcionan un primer electrodo con nano-características y un segundo electrodo con nano-características, en donde el primer electrodo con nano-características se configura como un electrodo tubular. El ESCC puede ensamblarse añadiendo un separador poroso iónico y un electrolito entre el primer electrodo con nano-características como un electrodo interno y el segundo electrodo con nano-características como un electrodo externo (por ejemplo, véase la Figura 3A descrita a continuación). Como se desvela anteriormente,

65

60

además de un electrolito sólido, el electrolito puede comprender también un electrolito líquido con la condición de que se proporcione un sistema bien sellado.

En una realización particular generalmente descrita en el presente documento, se sintetizan electrodos de área grande,
libre de molde, con alta relación de aspecto y con nano-características independientes que comprenden un núcleo metálico de cobre con nano-características de núcleo-cubierta de CuO@AuPd@MnO₂ protruyendo a partir del mismo que pueden usarse para al menos uno del conductor interno y el conductor externo de un ESCC desvelado, donde el ESCC proporciona la funcionalidad tanto de un cable coaxial como de un supercondensador (dispositivo de almacenamiento de energía). El conductor/electrodo interno desarrolla una capa fina de óxido metálico (por ejemplo, CuO) sobre las nano-características que actúa como (i) una capa aislante (dieléctrica) para separar eléctricamente el

- To cuo sobre las nano-características que actua como (i) una capa asiante (dielectrica) para separar electricamente el núcleo de cobre (u otro metal o aleación metálica) y el colector de corriente del supercondensador y actúa como (ii) un andamio nanoestructurado para depositar materiales de electrodo. El supercondensador integrado del ESCC no solamente actúa como un dispositivo de almacenamiento de potencia, sino que también reemplaza el aislante eléctrico (dieléctrico) entre los conductores eléctricos internos y externos.
- 15

Las nano-características de óxido metálico (por ejemplo, CuO) proporcionan al menos dos ventajas: (1) AuPd o cualquier otra capa eléctricamente conductora (sirve como colector de corriente en el supercondensador) y el conductor de cobre (u otro) se aíslan eléctricamente por las nano-características de CuO, que evita que el cable eléctrico y el supercondensador interfieran entre sí. En otras palabras, si un material electroquímicamente activo se

- 20 deposita directamente sobre los conductores sin estas nano-características de óxido metálico (por ejemplo, CuO), la función del cable coaxial no puede realizarse porque los electrones que pasan a través quedarán atrapados y consumidos por reacciones electroquímicas. (2) Las nano-características de óxido metálico sirven como andamiaje nanoestructurado para depositar AuPd (u otro metal) y MnO₂ (u otro material electroquímicamente activo) por turnos, lo que proporciona una estrategia eficiente para superar la baja conductividad eléctrica de un material por terras de terras de material electroquímicas de únicamente activo) por turnos, lo que proporciona una estrategia eficiente para superar la baja conductividad eléctrica de un material por terras de terras de material por terras de un material por terras de terras de terras de terras de un material por terras de teras de teras de terras de teras de terras de terras de terras de
- 25 pseudocondensador, tal como MnO₂.

Tal rendimiento electroquímico superior del ESCC puede atribuirse a tres factores. Primero, el área superficial de cada electrodo se potencia significativamente por nanoarquitectura, lo que proporciona sitios mucho más electroquímicamente activos para las reacciones redox reversibles. Como se describe a continuación con respecto a
la Figura 1B, los NW de CuO se hicieron crecer verticalmente en el cable de cobre, lo que aumenta el área superficial considerablemente en comparación con una superficie más suave del cable de cobre. Después de depositar el material electroquímicamente activo sobre esta nanoestructura, estarán disponibles más sitios electroquímicamente activos durante los procesos de carga-descarga en comparación con la deposición sobre una superficie no nanoestructurada, que da como resultado mejoras sustanciales de las propiedades eléctricas. Segundo, la estructura NW proporciona

35 más espacio abierto, lo que aumenta el área de contacto para facilitar la accesibilidad del electrolito.

Como se describe a continuación con respecto a la Figura 1D, el MnO₂ se revistió conformemente sobre los NW y cada NW se mantiene separado, sin tocarse entre sí, lo que permite que el electrolito acceda al MnO₂ desde el sitio del fondo de cada NW. Tercero, la resistencia interna se reduce agudamente por la gran área de contacto y libre de aglutinante entre AuPd y MnO₂. Cuando se deposita MnO₂ sobre una superficie no nanoestructurada, el empaquetamiento condensado del MnO₂ bloquea que los electrones alcancen la primera capa de MnO₂, mientras que el camino de transporte de electrones se acorta significativamente a través del uso de un diseño nanoestructurado.

- En resumen, los ESCC integrados desvelados sirven simultáneamente como un dispositivo de almacenamiento de energía así como un cable coaxial. En la realización particular ensayada, se descubrió que los NW de núcleo-cubierta de CuO@AuPd@MnO₂ como el electrodo de la parte de almacenamiento de energía del ESCC exhiben excelentes propiedades electroquímicas, en cuyo caso se proporcionó una capacitancia específica de 1.376 F·g⁻¹ a una velocidad de barrido de 5 mV·s⁻¹. Además, se descubrió que un dispositivo supercondensador basado en los NW de CuO@AuPd@MnO₂ muestra extraordinaria flexibilidad y capacidad de doblado, una retención de capacitancia del
- 50 99,6 % (incluso después de 14.000 ciclos) y altas densidades de potencia y energía (0,55 mWhcm⁻³ y 413 mWcm⁻³). Aparte de su rendimiento electroquímico, el supercondensador coaxial actúa como un aislante eléctrico entre el conductor cúprico interno y externo. Juntas, estas propiedades integran un supercondensador y un cable coaxial en una unidad. Todos estos resultados demuestran que los ESCC desvelados son unos buenos candidatos para futuros sistemas de almacenamiento de energía, así como conectores eléctricos o de señal o para aplicaciones donde se
- 55 desean tanto la conducción eléctrica como el almacenamiento de energía.

Ejemplos

Las realizaciones desveladas se ilustran adicionalmente mediante los siguientes Ejemplos específicos, que no deben interpretarse como limitantes del alcance o el contenido de la presente Divulgación de ningún modo.

Correspondiendo a la etapa 101 mostrada en la Figura 1A, los NW de CuO se hicieron crecer sobre cable/papel de cobre mediante un tratamiento térmico en aire (por ejemplo, véase Jiang, X., Herricks, T. & Xia, Y. que desvela que los nanocables de CuO pueden sintetizarse calentando sustratos de cobre en aire Nano Lett. 2, 1333-1338 (2002)). Después un cable/papel de cobre puro se limpió en una solución de acetona durante 1 min, seguido de lavar con agua

65 Después un cable/papel de cobre puro se limpió en una solución de acetona durante 1 min, seguido de lavar con agua destilada (DI) dos veces y secando mediante un flujo de gas nitrógeno. El cable/papel de cobre se colocó después en

un crisol de alúmina (MTI Corporation, CA) y se calentó rápidamente a 500 °C a una tasa de calentamiento de 20 °C·min⁻¹ en un horno Mufla y se mantuvo durante 4 h. Una imagen escaneada de microscopio electrónico de barrido (MEB) reveló que el cable de cobre estaba completamente cubierto por NW de CuO protuberantes que tenían un diámetro de aproximadamente 0,37 mm. La Figura 1B es una vista de cerca de la imagen MEB escaneada mostrando los NW de CuO crecidos verticalmente. Las longitudes promedio de los NW de CuO son ~ 15 µm o más y el diámetro

5 los NW de CuO crecidos verticalmente. Las longitudes promedio de los NW de CuO son ~ 15 μm o más y el diámetro es ~ 200 nm. Estas dimensiones pueden variarse dependiendo de las condiciones de preparación.

Antes de depositar el material electroquímicamente activo, correspondiendo a la etapa 102 mostrada en la Figura 1A, una capa fina de oro-paladio (AuPd; 60 % de Au: 40 % de Pd) se revistió sobre los NW de CuO para servir como un

- 10 colector de corriente así como un ánodo para la electrodeposición de material electroquímicamente activo. Pueden usarse otros metales, tales como aluminio, cobre u otros metales, o como se describe anteriormente otros materiales eléctricamente conductores, para proporcionar la misma función que el AuPd. Después del tratamiento térmico, la muestra se colocó en un revestidor de bombardeo metálico (EMITECH K550) para la deposición de metal a una corriente constante de 40 mA durante 20 min. La diana usada para el bombardeo metálico estaba compuesta por 60 %
- 15 de Au y 40 % de Pd. La capa activa de MnO₂ se depositó sobre la capa metálica de AuPd conductora usando un método de electrodeposición anódica a corriente constante de 0,5 mA·cm⁻² durante 3 a 48 min. La Figura 1C es una imagen MEB escaneada de nanopartículas de AuPd que se revistieron conformalmente por bombardeo metálico sobre cada uno de los NW. Puede verse que la superficie de los NW de CuO es mucho más granuda después de la deposición de AuPd, que aumenta el área superficial considerablemente.
- 20

El electrolito para la electrodeposición del material electroquímicamente activo que corresponde a la etapa 103 mostrada en la Figura 1A se preparó mezclando acetato de manganeso 0,01 M (MnAc₂) y acetato de amonio (NH₄Ac) 0,02 M en un disolvente que contiene un 90 % v/v de agua DI y un 10 % v/v de dimetil sulfóxido (DMSO). La Figura 1D es una imagen MEB escaneada de nano-características revestidas con MnO₂ que se formaron electrodepositado uniformemente MnO₂ sobre los NW. Las nano-características revestidas con MnO₂ pueden verse depositadas conformalmente sobre estos NW. La composición guímica del MnO₂ electrodepositado de esta manera se analizó

conformalmente sobre estos NW. La composición química del MnO₂ electrodepositado de esta manera se analizó usando un espectroscopio fotoelectrónico de rayos X (XPS) y solamente se encontraron dos picos correspondientes al estado de oxidación Mn⁴+, indicando que los iones Mn⁴+ son el componente principal del producto de la electrodeposición.

30

25

Una técnica de fabricación similar como se describe anteriormente con respecto al método 100 mostrado en la Figura 1A se usó para fabricar nanobigotes en un papel de cobre flexible y hacerlos en una forma tubular para servir como el electrodo externo para un ESCC desvelado. Una MEB realizada reveló que el espesor del electrodo externo era ~ 30 y los NW crecidos en vertical en el lado interno del electrodo.

35

40

Para completar la fabricación del ESCC, el electrolito sólido se preparó disolviendo 5,6 g de KOH y 10 g de PVA en 100 ml de agua DI. La mezcla completa se calentó a 90 °C en agitación hasta que todo el soluto se disolvió completamente en el disolvente. Un separador poroso iónico (Cel-gard 3501, NC, 25 µm) se embebió en el electrolito de tal manera que cada lado del separador estuviera completamente cubierto con electrolito. Después se envolvió un electrodo lineal interno por este separador de forma ajustada y completamente. Después se envolvió un electrodo tubular externo sobre el separador y se fabricó un ESCC después de que el gel PVA-KOH se solidificara lo que

Con respecto a la caracterización y las mediciones, las morfologías de superficie se caracterizaron usando un microscopio electrónico de barrido (MEB, ZEISS Ultra 55). Para investigar las composiciones químicas de la superficie de la muestra, se realizó una espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, PHI 5400). Para comparar el rendimiento electroquímico de diferentes materiales, se llevó a cabo un sistema de tres electrodos implicando un electrodo de trabajo (electrodo preparado basado en los materiales según se sintetizan), un contra electrodo de platino y un electrodo de calomel (SCE) como electrodo de referencia. Se realizaron voltamperometría cíclica (CV) y GCD usando

proporcionó un tubo de plástico externo protector para el ESCC.

- 50 esta configuración de tres electrodos en solución de KOH 1 M en una estación de trabajo electroquímica (Bio-Logic, SP-150). Los experimentos de caracterización de los dispositivos usando el electrolito sólido se llevaron a cabo mediante un sistema de dos electrodos en aire con un intervalo de voltaje de 0 a 0,8 V.
- Las Figuras 2A-F muestran el rendimiento electroquímico de los NW de CuO@AuPd@MnO2 desvelados. La Figura 2A son curvas de voltamperometría cíclica (CV) de NW de CuO@AuPd@MnO2 que se compararon con NW de CuO puro y NW de CuO@AuPd a una velocidad de barrido de 100 mV·s⁻¹ en electrolito de KOH 1 M acuoso. La Figura 2B son curvas de CV de NW de CuO@AuPd@MnO2 a diferentes velocidades de barrido (5 a 100 mV·s⁻¹). La Figura 2C son curvas de CV de NW de CuO@AuPd@MnO2 a una velocidad de barrido de 100 mV·s⁻¹ con diferente tiempo de deposición de MnO2 de 0, 3, 6, 12, 24 y 48 min, respectivamente. La Figura 2D muestra la carga de MnO2 y la capacitancia específica a una velocidad de barrido de 5 mV·s⁻¹ de NW de CuO@AuPd@MnO2 como una función del tiempo de alectrodeposición La Figura 2E muestra la capacitancia específica de los MV·de CuO@AuPd@MnO2 como una función del
- tiempo de electrodeposición. La Figura 2E muestra la capacitancia específica de los NW de CuO@AuPd@MnO₂ a diferentes tiempos de electrodeposición de MnO₂ como una función de la velocidad de barrido. La Figura 2F son curvas de GCD de NW de CuO@AuPd@MnO₂ a diferentes densidades de corriente (25 a 250 A·g-1).
- 65 Para evaluar las propiedades electroquímicas de los NW de CuO@AuPd@MnO₂ desvelados, se realizaron mediciones de voltamperometría cíclica usando un sistema de tres electrodos en solución de KOH 1 M. En comparación, también

se estudiaron NW de CuO puro y NW de CuO@AuPd en las mediciones de CV. La curva de CV de los NW de CuO@AuPd@MnO₂ tiene una corriente mucho más alta en comparación con los NW de CuO puro y de CuO@AuPd, revelando que el CuO@AuPd@MnO₂ tiene el mejor comportamiento supercondensador (véase la Figura 2A). Las curvas de CV de los NW de CuO@AuPd@MnO₂ a diferentes velocidades de barrido que varían de 5 a 100 mV·s⁻¹ también se realizaron y se muestran en la Figura 2B. Todas las curvas de CV están cerca de la forma de tipo rectángulo

- 5 también se realizaron y se muestran en la Figura 2B. Todas las curvas de CV están cerca de la forma de tipo rectángulo simétrico, indicando el buen rendimiento electroquímico de los NW de CuO@AuPd@MnO₂. También se estudiaron diferentes cargas de masa de MnO₂ variando el intervalo del tiempo de deposición de 3 a 48 min. Todas las curvas de CV de diferente tiempo de deposición muestran buena rectangularidad (véase la Figura 2C), evidenciando el buen comportamiento condensador de los electrodos.
- 10

55

La capacitancia específica para la deposición de 3, 6, 12, 24, 48 min de MnO₂ fue 1.376, 702, 562, 561 y 493 F·g⁻¹, respectivamente, a una velocidad de barrido de 5 mV·s⁻¹ (Figura 2D). La capacitancia específica más alta de 1.376 F·g⁻¹ se obtuvo por una deposición de 3 min de MnO₂ (0,04 mgcm⁻²). Este valor es mucho más alto que otras nanoestructuras basadas en MnO₂, tales como nanocables de SnO₂@MnO₂ (637 F·g⁻¹ a 2 mV·s⁻¹, 0,08 mgcm⁻²)¹²,

- 15 nanopilares de AuPd@MnO₂ (603 F·g⁻¹ a 5 mV·s⁻¹, 0,01 mg-cm·²)¹¹, nanocables de WO_{3-x}@Au@MnO₂ (588 Fg⁻¹ a 10 mV·s⁻¹,0,04 mg-cm⁻²)¹³, nanotubos de TiN/MnO₂ (486 F·g⁻¹ a 2 mV·s⁻¹, 0,06 mg cm⁻²)¹⁴, nanovarillas de C@MnO₂ (302 F·g⁻¹ a 5 mV/s, 0,072 mgcm⁻²)¹⁵ y nanovarillas de Zn₂SnO₄@MnO₂ (621,6 F·g⁻¹ a 2 mV·s⁻¹)¹⁶. Además, la capacitancia específica del presente electrodo aún se mantuvo a 493 F g⁻¹ incluso a una masa de carga más alta de MnO₂ (0,55 mgcm⁻²). La capacitancia específica de los electrodos con un tiempo de deposición de 3 minutos mostró
- 20 una potenciación consistente de hasta 2 veces con aquellas con tiempos de deposición más largos variando diferentes velocidades de barrido variando de 5 a 100 mV·s⁻¹ (Figura 2E). Esto implica que los tiempos de deposición alargados pueden dar lugar a un aumento en el espesor del material electroquímicamente activo, pero solamente una capa delgada (externa) se está cargando y descargando.
- Para evaluar adicionalmente la capacidad de almacenamiento de carga-descarga de los electrodos desvelados, se realizaron mediciones de carga-descarga galvanostática (GCD)usando el mismo sistema de configuración de tres electrodos como las mediciones de CV. Las curvas de GCD de los NW de CuO@AuPd@MnO₂ a diferentes densidades de corriente (25 a 250 A·g⁻¹) muestran perfiles de carga y descarga lineal y simétrica (Véase la Figura 2F), indicando buen comportamiento de supercapacitancia de estos NW. También se estudiaron diferentes tiempos de deposición de
- 30 MnO₂ por GCD. La capacitancia específica lograda depositando MnO₂ durante 3, 6, 12, 24, 48 min a una densidad de corriente de 1 mAcm⁻² es 857, 564, 556, 542, 498 F·g⁻¹, respectivamente. La capacitancia específica obtenida a 3 min de tiempo de deposición es mucho mayor que aquellas obtenidas de deposición más larga que está de acuerdo con el resultado de las mediciones de CV.
- 35 Con respecto a la fabricación y las caracterizaciones de los ESCC, un ESCC puede fabricarse colocando el electrodo tubular externo en el electrodo lineal interno donde los dos electrodos se separan por una capa separadora que es porosa a iones y por un electrolito sólido. La Figura 3A es un diagrama esquemático de corte abierto de un ESCC 300 desvelado incluyendo su forma de cable un primer electrodo 310 con nano-características configurado como un electrodo lineal interno y un segundo electrodo 320 con nano-características configurado como un electrodo tubular
- 40 externo. El ESCC 300 incluye un separador 325 poroso iónico y un electrolito 330 sólido entre el primer electrodo 310 con nano-características y el segundo electrodo 320 con nano-características. El electrolito 330 sólido mostrado en la Figura 3A en general llena sustancialmente el volumen entre el electrodo 310 lineal interno y el electrodo 320 tubular externo que no está ocupado por el separador. Una camisa 340 de plástico mostrada proporciona la encapsulación para la protección ambiental para el ESCC 300.
 45
 - Las Figuras 3B-D muestran los datos de rendimiento electroquímico para un ESCC desvelado. Las mediciones de CV se realizaron para examinar la flexibilidad y la capacidad de doblarse del ESCC. En la Figura 3B se muestran cambios sutiles de las curvas de CV recogidas a una velocidad de barrido de 100 mV·s⁻¹ bajo diferentes ángulos de flexión que varían de 0° a 180°. Las formas de las cuatro curvas de CV son casi idénticas entre sí, indicando la buena flexibilidad de las curvas de CV expleses de las curvas de Las formas de las cuatro curvas de CV son casi idénticas entre sí, indicando la buena flexibilidad de las curvas de CV expleses de las curva
- 50 del dispositivo. Además, la forma rectangular y simétrica de las curvas de CV exhibe esencialmente la naturaleza pseudocondensador ideal del MnO₂ y la reacción redox reversible superior.

Un ensayo de tiempo de flexión de los dispositivos desvelados también se llevó a cabo doblando el dispositivo a diferentes ángulos hasta 100 veces. El dispositivo supercondensador todavía se mantiene al 93,4 % de su capacitancia inicial incluso doblado a 180 grados durante 100 veces (Figura 3C), revelando la excelente capacidad de plegamiento del dispositivo.

Para evaluar además el rendimiento electroquímico de los dispositivos ESCC desvelados, se realizaron mediciones GCD. La Figura 3D muestra curvas de GCD a diversas densidades de corriente que varían de 0,087 a 3,472 A·cm³.
 Las curvas de carga-descarga son simétricas y lineales por naturaleza, que confirma además las buenas características condensadoras electroquímicas y las características del proceso rápido de carga-descarga de los ESCC desvelados.

Se demostraron la vida de ciclos larga y las altas densidades de potencia y energía de los ESCC desvelados. El buen
 rendimiento cíclico es una de las características más vitales para los dispositivos de almacenamiento de energía. La
 Figura 4A muestra la estabilidad de ciclo a largo plazo. La capacitancia se mantiene al 99,6 % de su valor inicial

después de 14.000 ciclos, revelando una excelente estabilidad de ciclos de un ESCC desvelado. La densidad de energía y la densidad de potencia son otros dos parámetros importantes para caracterizar el rendimiento de los dispositivos de almacenamiento de energía.

- 5 La Figura 4B presenta las densidades de potencia y energía volumétricas de un ESCC basado en electrolito sólido desvelado. La densidad de energía volumétrica promedio es 0,55 mWh·cm⁻³ con una densidad de potencia volumétrica de 413 mW·cm⁻³. Estos resultados son sustancialmente más altos que aquellos de los recientemente informados supercondensadores (SC) todo de estado sólido, tales como ZnO@MnO₂-SC (0,018 mWh·cm⁻³ y 9 mWcm⁻³, PVA-LiCl), SC de nanotubos de carbono (CNT-SC, 0,02 mWh·cm⁻³ y 20 mW·cm⁻³, PVA-H₃PO₄), SC de TiN (0,05 mWh·cm⁻¹)
- ³ y 150 mW·cm⁻³, PVA-KOH), SC de Grafeno (0,06 mWh·cm⁻³ y 200 mWh·cm⁻³, PVA- H₃PO₄), SC de MnO₂/nanopartículas de carbono (MnO₂/CNPs-SCs, 0,12 mWh·cm⁻³ y 200 mWh·cm⁻³, PVA-H₃PO₄), SC asimétricos de TiO₂@MnO₂ y TiO₂@C (TiO₂@MnO₂//TiO₂@C-SC, 0,15 mWhcm⁻³ y 230 mWhcm⁻³, PVA-LiCl) y (Co₉S₈//Co₃O₄@RuO₂-SC, 0,22 mwh·cm⁻³ y 520 mWh·cm⁻³, PVA-KOH).
- Aunque diversas realizaciones desveladas se han descrito anteriormente, debe entenderse que se han presentado a modo de ejemplo solamente y sin limitación. Pueden realizarse numerosos cambios a la materia objeto desvelada en el presente documento de acuerdo con esta divulgación sin salir del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Además, cuando se haya desvelado una característica particular con respecto a solamente una de varias implementaciones, tal característica puede combinarse con una o más características distintas de las otras implementaciones como puede desearse y ser ventajoso para cualquier aplicación dada o particular.

De esta manera, la amplitud y el alcance de la materia objeto proporcionada en esta divulgación no debe limitarse por ninguna de las realizaciones anteriormente descritas de forma explícita. En su lugar, el alcance de esta divulgación debe definirse de acuerdo con las siguientes reivindicaciones.

25

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de electrodos que tienen nano-características que protruyen, que comprende:

5 hacer crecer las nano-características de óxido metálico sobre un cable metálico o de aleación metálica usando un tratamiento térmico en un entorno oxidante;

depositar un material eléctricamente conductor sobre dichas nano-características para formar nano-características revestidas v

depositar un revestimiento de material electroquímicamente activo sobre dichas nano-características revestidas para formar al menos un electrodo con nano-características.

2. El método de la reivindicación 1, en donde dicho cable metálico o de aleación metálica comprende un cable de cobre, dicho óxido metálico es óxido de cobre, dicha deposición de dicho material eléctricamente conductor comprende bombardeo metálico y en donde dicha deposición de dichas nano-características de dicho material activo comprende electrodeposición.

15

10

30

3. El método de la reivindicación 1, en donde dicho material activo comprende MnO₂.

4. El método de la reivindicación 1, en donde dicho al menos un electrodo con nano-características comprende un 20 primer electrodo con nano-características y un segundo electrodo con nano-características, en donde dicho primer electrodo con nano-características se configura como un electrodo lineal y dicho segundo electrodo con nanocaracterísticas se configura como un electrodo tubular y

el ensamblaje de un cable coaxial de almacenamiento de energía de electrodo "ESCC" añadiendo un separador poroso iónico y

25 un electrolito entre dicho primer electrodo con nano-características posicionado como un electrodo interno para dicho ESCC y dicho segundo electrodo con nano-características posicionado como un electrodo externo para dicho ESCC.

5. El método de la reivindicación 4, que comprende, además, formar una camisa de plástico externa después de dicho ensamblaje que proporciona encapsulación para dicho ESCC.

6. El método de la reivindicación 4, en donde dicho electrolito comprende un electrolito sólido.

7. El método de la reivindicación 4. en donde dicho electrolito comprende un electrolito líguido.

- 35 8. El método de la reivindicación 1, en donde dicho material eléctricamente conductor comprende un metal o una aleación metálica.
 - 9. Un electrodo con nano-características, que comprende:
- 40 un cable metálico o de aleación metálica interno que tiene nanobigotes "NW" de óxido metálico que protruyen desde dicho cable metálico o de aleación metálica; un material eléctricamente conductor sobre dichos NW y un revestimiento de material electroquímicamente activo sobre dicho material eléctricamente conductor.
- 45 10. El electrodo con nano-características de la reivindicación 9, en donde dicho cable metálico o de aleación metálica comprende un cable de cobre y dicho óxido metálico es óxido de cobre.

11. El electrodo con nano-características de la reivindicación 9, en donde dicho material activo comprende MnO2.

50 12. El electrodo con nano-características de la reivindicación 9, en donde dicho material eléctricamente conductor comprende un metal o una aleación metálica.

13. Un cable coaxial de almacenamiento de energía "ESCC" (300) que comprende un primer y un segundo electrodos con nano-características de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9-12,

55 en donde dicho primer electrodo con nano-características se configura como un electrodo lineal (310) y dicho segundo electrodo con nano-características se configura como un electrodo tubular (320) y en donde el ESCC comprende, además, un separador (325) poroso iónico y un electrolito (330) entre dicho primer electrodo con nano-características posicionado como un electrodo interno para dicho ESCC y dicho segundo electrodo con nano-características posicionado como un electrodo externo para dicho ESCC.

60

14. El ESCC de la reivindicación 13, en donde el ESCC comprende, además, una camisa (340) de plástico externa que proporciona encapsulación para dicho ESCC.

- 15. El ESCC de la reivindicación 13, en donde dicho electrolito comprende un electrolito sólido;
- 65

0

en donde dicho electrolito comprende un electrolito líquido.







