

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 931 987**

21 Número de solicitud: 202100061

51 Int. Cl.:

**B82B 3/00** (2006.01)

**B82B 1/00** (2006.01)

**B82Y 40/00** (2011.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

**23.06.2021**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**05.01.2023**

Fecha de concesión:

**19.10.2023**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**26.10.2023**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE OVIEDO (100.0%)  
C/ San Francisco 3  
33003 Oviedo (Asturias) ES**

72 Inventor/es:

**GONZÁLEZ GARCÍA, Ana Silvia;  
VEGA MARTINEZ, Victor;  
CABALLERO FLORES, Rafael;  
GARCÍA FERNÁNDEZ, Javier y  
DE LA PRIDA PIDAL, Víctor Manuel**

54 Título: **Procedimiento de obtención de electrodos de plata nanoestructurados y electrodos de plata nanoestructurados**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de electrodos de plata nanoestructurados y electrodos de plata nanoestructurados.

La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener electrodos de plata nanoestructurados con una estructura nanoporosa en tres dimensiones (3D), basado en un método de antirréplica-réplica, mediante el empleo de técnicas electroquímicas de fabricación. También se refiere a un electrodo de plata nanoestructurado obtenible según el método anterior y a un electrodo de plata nanoestructurado con altas capacidades eléctricas y además con comportamiento cromoactivo. La presente invención resulta de aplicación en el campo de los supercondensadores, y su uso para el almacenamiento eficiente de energía eléctrica, preferiblemente en sistemas con fuentes renovables.

ES 2 931 987 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de electrodos de plata nanoestructurados y electrodos de plata nanoestructurados

5

### Sector de la técnica

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de electrodos de plata nanoestructurados con una estructura nanoporosa en 30, que se basa en un proceso de antirréplica-réplica, que es reproducible, de bajo coste económico y de reducido impacto ambiental, así como fácilmente escalable a nivel industrial. La invención también se refiere a un electrodo de plata nanoestructurado obtenible por el procedimiento anterior, y a un electrodo de plata nanoestructurado de altas prestaciones para el almacenamiento de carga eléctrica.

La invención resulta de aplicación en aquellos sectores en los que se fabriquen, usen o comercialicen sistemas de almacenamiento y conversión de energía, así como en los sectores de producción, almacenamiento o transporte de energía.

### Antecedentes de la invención

20

Hoy en día existe un extraordinario interés y elevada demanda en el desarrollo de nuevos sistemas de almacenamiento y conversión de energía eléctrica que sean mucho más versátiles, eficientes y medioambientalmente sostenibles, a la vez que altamente competitivos. Esto es debido a que el almacenamiento energético es imprescindible para el desarrollo de las redes inteligentes o SmartGrid. Las SmartGrid son redes inteligentes capaces de integrar de forma predictiva comportamientos y acciones de los usuarios para eliminar pérdidas energéticas, aumentar la calidad y la cantidad de la energía disponible y garantizar la seguridad de que el suministro energético se mantenga estable en el tiempo. Las ciudades consumen el 78 % de toda la energía que se produce a nivel mundial (Naciones Unidas [recuperado el2020-03-09].

30

Recuperado de internet:

<<https://www.un.org/es/climatechange/cities-pollution.shtml>>). Esto explica la necesidad de instaurar tecnologías innovadoras que eviten las pérdidas energéticas y promuevan un uso más racional y eficiente de la energía eléctrica, con su consecuente sostenibilidad con el medioambiente, como son las redes inteligentes. Dicho de otra forma, las SmartGrid permiten convertir a las viviendas unifamiliares, las comunidades de vecinos y los negocios en productores de energía a pequeña escala, independientemente de su tamaño. Estas fuentes aportan a la red común la energía que no consumen, a la vez que pueden actuar en ocasiones puntuales como consumidores. Es en esta capacidad bidireccional donde las tecnologías de almacenamiento energético juegan un papel tan decisivo.

40

Junto a las SmartGrid, otro campo importante de aplicación de los supercondensadores es su uso en vehículos eléctricos, donde se podrán llevar a cabo las recargas de los supercondensadores a través de la energía cinética del frenado regenerativo (Tesla [recuperado el 2020-10-05]). Recuperado de internet:

45

<<https://www.hibridosyelectricos.com/articulo/sector/tesla-ha-comprado-mayores-fabricantes-supercondensadores/20190214194700025631.html>>).

La importancia del desarrollo de nuevas tecnologías de almacenamiento queda aún más patente si se considera que la Unión Europea ha adquirido el compromiso para el año 2030 de que el 32 % de la energía total generada se produzca a partir de fuentes energéticas renovables (Unión Europea [recuperado el 2020-03-09]). Recuperado de internet:

50

<[https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030\\_es](https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_es)>). Para poder cumplir con este objetivo, se necesita desarrollar sistemas eficientes de almacenamiento y transporte de energía eléctrica que permitan obtener el máximo rendimiento para facilitar la conversión fiable de los suministros intermitentes proporcionados por las energías renovables. En particular, los dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía (baterías y supercondensadores) resultan ser los más adecuados para cubrir la mayoría de estas necesidades, donde ambos son, en muchos aspectos, complementarios, debido a sus diferentes mecanismos de acumulación de energía. La principal ventaja de los supercondensadores frente a las baterías es que los primeros poseen densidades de potencia muy altas y son por tanto capaces de proporcionar una gran cantidad de energía durante periodos cortos (segundos o minutos) (Yan J., Fan Z., Sun W., Ning G., Wei T., Zhang Q., Zhang R., Zhi L., Wei F. (2012). "Advanced Asymmetric Supercapacitors Based on Ni(OH)<sub>2</sub>/Graphene and Porous Graphene Electrodes with High Energy Density". *Advanced Functional Materials*, 22, p: 2632-2641). Sin embargo, necesitan mejorar sus densidades de energía (ser capaces de proporcionar energía durante más tiempo) para incrementar su competitividad en el sector. Por esa razón, la investigación actual en el campo de los supercondensadores está dirigida a mejorar la densidad de energía de almacenamiento de dichos dispositivos. Para ello, una de las posibilidades consiste en aumentar la capacidad específica (F/g donde F son Faradios y g son gramos) del electrodo. Otra es utilizar electrolitos que operen en rangos de voltajes más altos

Los mecanismos de almacenamiento de energía de los supercondensadores pueden ser de dos tipos:

- 25 i) No faradaico: donde se almacena energía electrostática mediante la separación de carga en una interfaz de doble capa entre un electrodo conductor y un electrolito. Esto correspondería a los supercondensadores conocidos como de doble capa eléctrica (EDLC).
- 30 ii) Faradaico: donde, de acuerdo con la ley de Faraday y relacionado con el potencial del electrodo, el almacenamiento de energía tiene lugar a consecuencia de una transferencia electrónica producida por cambios en el estado de oxidación o cambios químicos en los materiales electroactivos. Generalmente, a un proceso faradaico se le denomina pseudocapacitancia, en referencia al proceso reversible donde tienen lugar reacciones de tipo redox entre el material del electrodo y el electrolito. Al tipo de supercondensadores que almacenan energía eléctrica por medio de este se les denomina pseudocondensadores. Estos últimos, en comparación con el funcionamiento de los condensadores de doble capa, han comenzado a despertar un gran interés en la comunidad científica debido a su menor coste, su mayor capacidad específica, su mayor densidad energética y a que su fabricación y operatividad resulta mucho más sostenible (Ranjit S. K., Suraj A. K., Ramesh J. D. (2018). "Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitor : A review". *Journal of Alloys and Compounds*, 734, p: 89-111).

Actualmente son varias las vías empleadas para la fabricación de los materiales que integran los electrodos de los que se componen los pseudocondensadores, entre las que se encuentran la tecnología sol-gel, los tratamientos con microondas, técnicas de electrodeposición, técnicas hidrotermales o el empleo de moldes o plantillas. Esta última vía de fabricación presenta notables ventajas frente a las otras, ya que permite obtener materiales con elevada superficie específica, dando lugar a una mayor interfase de contacto entre el electrolito y el electrodo, lo cual se traduce en mayores capacidades específicas por parte de los materiales así obtenidos (Yan Y., Wang T., Li X., Pang H., Xue H. (2017). "Noble metal-based materials in high-performance supercapacitors". *Inorganic Chemistry Frontiers*, 4 (1), p: 33-51).

A la hora de fabricar un pseudocondensador, los materiales más comúnmente empleados son polímeros conductores u óxidos metálicos. Así, uno de los óxidos metálicos más investigados es el RuO<sub>4</sub>, debido a que es el que presenta mejor conductividad y mayor capacidad específica. No obstante, su aplicación a gran escala se encuentra limitada por su elevado coste debido a que es un elemento poco abundante en la naturaleza. Por ello, se ha empezado a trabajar con otro tipo de óxidos metálicos que a priori parecen ser muy prometedores, tales como los óxidos metálicos procedentes de metales nobles. Entre los metales nobles más habituales empleados para formar estos óxidos metálicos destaca la plata, debido a sus excelentes propiedades físico-químicas (alta capacitancia, conductividad, estabilidad térmica y química o estabilidad cíclica, entre otras).

En el estado del arte se han encontrado antecedentes de producción de electrodos de plata para su empleo como dispositivos supercondensadores. Así, en el documento de patente WO201316510 1A 1 se describe un proceso para fabricar un electrodo híbrido de nanohilos de plata y de grafeno. En otro ejemplo, la patente CN102169103B describe un proceso de obtención de electrodos de plata sólida mezclada con cloruro de plata.

También en el estado del arte se hallan una serie de artículos vinculados con la fabricación de electrodos de plata (Tang X., Tsujia M., Jiang P., Nishio M., Jang S-M., Yoon S-H. (2009). "Rapid and high-yield synthesis of silver nanowires using air-assisted polyol method with chloride ions": Colloids Surf. A, 338, p: 33-39; Hu L., Kim H. S., Lee J-Y., Peumans P., Cui Y. (2010). "Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes", ACS Nano, 4, p: 2955-2963; Choi D.Y., Kang H. W., Sung H. J., Kim S. S. (2013). "Annealing-free, flexible silver nanowire-polymer composite electrodes via a continuous two-step spray-coating method", Nanoscale, 5, p: 977-983; Sawangphruk M., Suksomboon M., Kongsupornsak K., Khuntilo J., Srimuk P., Sanguansak Y., Klunbud P., Suktha P., Chiochan P., (2013). "High-performance supercapacitors based on silver nanoparticle-polyaniline-graphene nanocomposites coated on flexible carbon fiber paper", J. Mater. Chem. A, 1 (24), p: 9630).

No obstante, en todos los supuestos mencionados, la plata se suele encontrar en forma de polvo, por lo que es necesario llevar a cabo una etapa intermedia de conformado, en la cual la plata se combina con algún otro material para dotarle de consistencia mecánica y de esta forma poder configurar el electrodo en sí de cara a una aplicación funcional real, lo que limita mucho su empleo e impide aprovechar al máximo sus propiedades (Yuksela R., Alpugan E., Unalan H. E. (2018). "Coaxial silver nanowire/polypyrrole nanocomposite supercapacitors", Org Electron 52, p: 272-280), tales como su excelente conductividad, baja inflamabilidad, alta humectabilidad, etc. (Yuksel R., Coskun S., Kalay Y. E. (2016). "Flexible, silver nanowire network nickel hydroxide core-shell electrodes for supercapacitors", J. Power Sources, 328, p: 167-173; K. Devarayan, J. Park, H-Y. Kim (2017). "Facile green synthesis of silver nanodendrite/cellulose acetate thin film electrodes for flexible supercapacitors", Carbohydr. Polym., 163, p: 153-161).

Por lo tanto, en base a toda la bibliografía consultada, se puede concluir que las técnicas conocidas hasta la fecha para diseñar y obtener electrodos para supercondensadores a partir de metales nobles no son lo suficientemente eficaces y eficientes, y tampoco alcanzan a producir electrodos con buenas prestaciones. Esto se debe a que los procesos actuales no permiten su aplicación a mayor escala porque las operaciones que se proponen son complejas y los materiales, compuestos y tecnologías son difíciles de utilizar, bien por su coste, por su escasa abundancia o por resultar en cuellos de botella debido a su especificidad. Esto hace que solo se puedan acometer producciones de escaso volumen, normalmente mediante tecnología especializada de laboratorio.

Los electrodos que se conocen también presentan varios problemas debido a sus bajas prestaciones aun cuando se componen de materiales nobles, como la plata. Sus capacidades eléctricas y de almacenamiento energético no resultan estar lo suficientemente optimizadas como para compensar su utilización en sistemas industriales o de consumo a nivel de usuario. Otro problema añadido de los electrodos es que no resulta posible saber cuándo están dañados y dejan de funcionar adecuadamente, a no ser que se empleen técnicas de análisis mediante sondas o mediante aparatos de medición eléctricos que excitan el electrodo para comprobar su comportamiento eléctrico. Cuando se forman arrays o agrupaciones de electrodos o se emplean en sistemas de almacenamiento masivo, resulta aún más complicado determinar el fallo de un elemento específico, lo que repercute muy negativamente en la eficacia y en los costes de mantenimiento y de operación de las plantas de almacenaje

El desarrollo de nuevos electrodos nanoestructurados para supercondensadores será decisivo en un futuro próximo, puesto que permitirán convertir las fuentes energéticas renovables en sistemas prácticos y más eficientes. La mejora de estos sistemas de almacenamiento de electricidad favorecerá su implantación definitiva en todo el planeta, proporcionando sistemas de almacenamiento a escala real de red eléctrica, con enormes perspectivas de crecimiento en el mercado mundial (IDTechEx [recuperado el 2020-03-11] Recuperado de internet <<https://www.idtechex.com/fr/research-report/supercapacitors-applications-players-markets-2020-2040/661>>).

### Explicación de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de electrodos de plata nanoestructurados, a un electrodo obtenible mediante el procedimiento anterior y a un electrodo de plata nanoestructurado.

Un primer objeto es, por tanto, un procedimiento para la obtención de electrodos de plata nanoestructurados que comprende las siguientes etapas:

a) Disponer una lámina de aluminio, previamente limpiada, desengrasada y electropulida, como ánodo en una solución ácida electrolítica y anodizar en una primera fase de anodización la lámina de aluminio en condiciones controladas de voltaje, temperatura, pH, tiempo, agitación y concentración de electrolito ácido para obtener una estructura ordenada nanoporosa de alúmina anódica. En esta primera fase de anodización, el voltaje es de entre 15 V y 300 V, la temperatura es de entre 0°C y 20 °C, el pH medido a temperatura ambiente es de entre 0 y 7, el tiempo es de al menos 0.5 h, la agitación de al menos 40 rpm y la concentración de electrolito de al menos 0.1 M.

b) Realizar un ataque químico para eliminar totalmente la estructura nanoporosa de alúmina anódica crecida en la primera fase de anodización, mediante el empleo una disolución ácida o alcalina.

c) Realizar una segunda fase de anodización, con las mismas condiciones de voltaje, temperatura, pH, tipo y concentración de electrolito que las de la primera fase de anodización, durante el tiempo necesario para obtener el grosor deseado de una segunda estructura ordenada nanoporosa de alúmina anódica.

d) Ensanchar los poros de la segunda estructura ordenada nanoporosa de alúmina anódica mediante la puesta en contacto de la estructura ordenada nanoporosa con una disolución caliente de un ácido inorgánico.

- e) Depositar una película de plata sobre la segunda estructura ordenada nanoporosa.
- f) Introducir una disolución de un polímero en el interior de los poros de la segunda estructura ordenada nanoporosa, para obtener un molde antirréplica y dejar secar hasta su solidificación.
- 5 g) Realizar al menos un ataque químico selectivo para eliminar la lámina de aluminio y la estructura ordenada nanoporosa de alúmina.
- h) Depositar plata metálica sobre el molde antirréplica de polímero, replicando la segunda estructura ordenada nanoporosa de alúmina eliminada en la etapa g).
- 10 i) Eliminar el molde antirréplica del polímero, mediante al menos un ataque químico con un disolvente orgánico, para obtener el electrodo de plata nanoestructurado.
- 15 En una realización preferida, la lámina de aluminio de la etapa a) tiene, al menos, una pureza del 95 %.
- En otra realización preferida, el proceso previo de limpieza de la lámina de aluminio de la etapa a) se lleva a cabo mediante el lavado de la lámina de aluminio. El lavado se realiza primeramente con alcoholes y posteriormente con agua destilada con un tiempo de inmersión en cada uno de los líquidos de al menos 5 minutos a temperatura ambiente y mediante el empleo de ultrasonidos.
- 20 En una realización más preferida, el proceso previo de limpieza y desengrasado con alcoholes de la lámina de aluminio de la etapa a) se lleva a cabo mediante el empleo de isopropanol primero, y luego de etanol.
- 25 En otra realización preferida, el proceso previo de electropulido de la lámina de aluminio de la etapa a) se lleva a cabo mediante el empleo de una disolución ácida, con agitación constante de al menos 40 rpm, con un voltaje mínimo de 10 V, durante al menos 5 min y a temperatura ambiente.
- 30 En otra realización preferida, la solución ácida electrolítica empleada para las anodizaciones de las etapas a) y c) es una disolución acuosa de ácido oxálico de concentración 0.3 M y un pH 7.
- 35 En otra realización preferida, el voltaje de las dos fases de anodización es de 40 V, la temperatura a la que tienen lugar ambas anodizaciones es de 3° C y la agitación de 60 rpm. La primera fase dura 24 h y la segunda fase dura 1 h.
- 40 En una realización específica, el ataque químico selectivo de la etapa b) consiste en una inmersión de la muestra en una disolución acuosa de CrQ3 (0.18 M) y H3PQ4 (0.61 M) a temperatura ambiente durante al menos 8 h.
- En otra realización específica, el ensanchamiento de poros de la etapa d) se promueve poniendo en contacto durante 35 minutos la segunda estructura ordenada nanoporosa con una disolución acuosa de H3PQ4 al 5 % en peso y a una temperatura de 30 °C.
- 45 En una realización más específica, el diámetro de nanoporo promovido es de 70 nm ± 6 nm con una longitud de 1.8 ± 0.2 µm.
- 50 En otra realización específica, la deposición de la etapa e) se realiza mediante sputtering de plata o pulverización catódica.

5 En una realización más específica, el sputtering se realiza aplicando una corriente de 20 mA durante un tiempo de 270 segundos, con el fin de obtener un plasma de plata y empleando argón como un gas de purga. Operando de esta manera, se obtiene un recubrimiento de plata con una pureza superior al 98 %.

10 En otra realización específica, la disolución de la etapa f) es una disolución de polimetilmetacrilato en cloroformo con una concentración del 6 % en peso. La introducción de la misma en los poros de la estructura ordenada nanoporosa de alúmina y el secado se realizan a temperatura ambiente.

15 En otra realización específica, en la etapa g) se realizan dos ataques químicos. En un primer ataque químico se elimina la lámina de aluminio poniéndola en contacto con una disolución acuosa de  $\text{CuCl}_2$  al 2.2 % y HCl al 11.4 % en peso a temperatura ambiente entre 10 y 20 minutos. En un segundo ataque químico se elimina la estructura ordenada nanoporosa de alúmina poniéndola en contacto con una disolución de NaOH 3 M a temperatura ambiente entre media hora y 2 horas.

20 En otra realización específica, la deposición de plata metálica de la etapa h) se realiza empleando la técnica de electrodeposición a un voltaje de entre 1.5 y 2 V, a una temperatura entre 20 y 30 °C, durante un tiempo de 1 y 6 h, y con un electrolito con un contenido de plata de 28.7 g/l.

25 En otra realización específica, el ataque químico de la etapa i) es con cloroformo al 99.2 % de pureza, durante un tiempo de al menos 1 h y se realiza a temperatura ambiente.

Otro aspecto al que se refiere la invención es un electrodo de plata nanoestructurado obtenible mediante el procedimiento anterior. El electrodo obtenible tras aplicar el procedimiento es una composición superior al 98 % en plata en peso que presenta las siguientes características:

30 - una capacidad de almacenamiento de energía eléctrica de al menos  $0.5 \text{ F/cm}^2$ ,

- una corriente máxima de fugas de 0.07 mA,

35 - una densidad de energía de al menos  $385.87 \mu\text{Wh/cm}^2$ ,

- una densidad de potencia de al menos  $3.82 \text{ LW cm}^2$ ,

- una eficiencia coulombica de al menos el 97.5 %, y

40 - un comportamiento cromoactivo .

A los efectos de esta invención y su descripción, un material con comportamiento cromoactivo es aquel que responde a un estímulo externo cambiando sus propiedades ópticas, de manera que el material modifica su apariencia visual de forma significativa; es decir, sus propiedades de absorptividad, reflectividad y transmisividad cambian lo suficiente como para causar un cambio en su color, reflectividad o transparencia.

45 Un tercer aspecto al que se refiere la invención es un electrodo de plata nanoestructurado con una composición superior al 98 % en plata en peso con las siguientes características:

50 - una capacidad de almacenamiento de energía eléctrica de al menos  $0.5 \text{ F/cm}^2$ ,

- una corriente máxima de fugas de 0.07 mA,
- 5 - una densidad de energía de al menos 385.87  $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ ,
- una densidad de potencia de al menos 3.82  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ,
- una eficiencia coulombica de al menos el 97.5 %, y
- 10 - un comportamiento cromóactivo.

En una realización preferida, el electrodo de plata nanoestructurado comprende una pluralidad de nanoporos con un diámetro de 70 nm  $\pm$  6 nm y con una longitud de 1.8  $\pm$  0.2  $\mu\text{m}$ .

15 En cualquier aspecto de la invención, la estructura nanoporosa es la responsable de la elevada capacidad de almacenamiento de energía eléctrica que presenta el electrodo de plata, así como de las excelentes propiedades para su uso en el campo del almacenamiento y conversión de la energía eléctrica.

20 La invención proporciona un nuevo procedimiento para obtener electrodos nanoestructurados y describe un nuevo tipo de electrodo que permite desarrollar sistemas de almacenamiento energético mucho más eficientes y eficaces que los existentes actualmente, sobre todo si se considera la tecnología tradicionalmente utilizada en generación, almacenamiento y distribución a partir de fuentes de energía renovable. Además, aunque en los últimos años ha habido grandes  
25 desarrollos en la mejora de los supercondensadores, estos todavía no han dado el salto cuantitativo necesario para su implementación real en el mercado. Sin embargo, el desarrollo tecnológico planteado en esta invención supone un extraordinario avance para desarrollar electrodos para supercondensadores, ya que aprovecha las bondades que ofrece la nanotecnología para desarrollar un producto con excelentes cualidades para su uso en  
30 supercondensadores, mediante un procedimiento fácilmente escalable, reproducible y con bajo coste económico.

Una de las ventajas del procedimiento es que es sencillo y económico, ya que se realiza mediante un proceso antirréplica-réplica basado en métodos electroquímicos con altos niveles de  
35 rendimiento, reproducibilidad y de capacidad de producción, si se compara con otros métodos empleados para fabricar este tipo de electrodos, tales como la tecnología sol-gel.

Por otro lado, el procedimiento puede implementarse fácilmente a nivel industrial, mediante la simple readaptación de las instalaciones que industrias como la del acero actualmente dispone,  
40 tales como las que se emplean en los procesos de galvanizado. Esto lo hace un procedimiento fácilmente escalable mediante mínima inversión.

Además, es un procedimiento respetuoso con el medioambiente, ya que permite trabajar a temperatura ambiente, los voltajes de trabajo empleados no presentan valores elevados y los  
45 tiempos de síntesis son cortos.

Otra ventaja del procedimiento es que permite obtener un electrodo de un metal noble de fácil manejo, mediante una consecución de etapas sencillas, sin la necesidad de tener que emplear  
50 otro tipo de materiales para su conformado, permitiendo aprovechar las enormes prestaciones que poseen los metales nobles para conformar electrodos para supercondensadores.



La invención también proporciona un nuevo electrodo nanoestructurado de plata que a diferencia de otras alternativas presenta un elevado desarrollo nanoestructural, el cual resulta ser un factor clave para que pueda almacenar gran cantidad de energía eléctrica.

5 El electrodo también presenta alta estabilidad de trabajo en condiciones cíclicas y en ambientes básicos, cosa que no ocurre con otro tipo de materiales, que pierden estabilidad con el tiempo. Además, presenta altas capacidades de almacenamiento eléctrico.

10 Otra ventaja que proporciona el electrodo es que presenta un comportamiento cromóactivo, lo que facilita mucho su empleo, ya que, mediante la observación visual de un simple cambio de color del material, se puede saber si el dispositivo supercondensador está cargado o descargado y si funciona correctamente.

15 El electrodo presenta muchas cualidades y altas prestaciones para su empleo como electrodo para supercondensadores (alta capacidad, baja corriente de fugas y bajo valor de autodescarga, elevados valores de densidad de energía y de potencia, así como una alta eficiencia coulombica), haciendo de él un producto muy versátil e interesante, en comparación con otros existentes en el mercado.

20 El campo de aplicación de la presente invención es muy amplio e incluye, a modo de ejemplo, el campo de la acumulación y descarga de energía eléctrica aplicado a una pluralidad de sectores (automoción, transporte, etc.) o el de procesos de fabricación de electrodos, acumuladores, baterías o condensadores. En general, la invención es de aplicación en aquellos sectores en los  
25 que se fabriquen, usen o comercialicen sistemas de almacenamiento y conversión de energía, así como en los sectores de producción, almacenamiento o transporte de energía.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones, la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, componentes o pasos. Para los expertos en la  
30 materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos, gráficos, figuras o esquemas, se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

### **Breve descripción de los dibujos**

35 La Fig. 1 muestra una imagen al microscopio electrónico de barrido (SEM) del electrodo de plata nanoestructurado, donde se puede ver una estructura nanoporosa bien definida.

40 La Fig. 2 muestra el análisis composicional realizado sobre el electrodo de plata nanoestructurado, empleando para ello la espectroscopía de Rayos X (EDX). En el eje de ordenadas se representan las cuentas (C) y el eje de abscisas la energía (E) en keV. El análisis composicional efectuado sobre la muestra permite comprobar que, efectivamente, el electrodo está compuesto por plata.

45 La Fig. 3 muestra un gráfico correspondiente a la voltamperometría cíclica realizada al electrodo de plata nanoestructurado, en el que en eje de ordenadas se corresponde a la intensidad de corriente (mA) y el eje de abscisas el voltaje aplicado (V). En los voltamperogramas registrados se varió el potencial de -0.5 a 0.8 V con diferentes tasas de barrido (de 10 mV/s a 70 mV/s).

50 La Fig. 4 muestra un gráfico correspondiente a la cronopotenciometría realizada al electrodo 25 de plata nanoestructurado para obtener los ciclos de carga y descarga. En el eje de ordenadas se representa el potencial aplicado (V) y en el eje de abscisas el tiempo (s). El rango de potencial

seleccionado fue de -0.5 a +0.7 V, de acuerdo con la ventana de trabajo observada en la voltamperometría cíclica, y haciendo pasar una intensidad de corriente de 5 mA.

5 La Fig. 5 muestra un gráfico correspondiente a la cronoamperometría realizada al electrodo de plata nanoestructurado para obtener con ello la corriente de fugas. En el eje de ordenadas se representa la intensidad de corriente (A) y en el eje de abscisas el tiempo (s). El voltaje empleado para realizar esta medida fue 0.7 V durante 2 h.

10 La Fig. 6 muestra un gráfico correspondiente al perfil de autodescarga del electrodo de plata nanoestructurado, en el que el eje de ordenadas se corresponde al porcentaje de retención de potencial eléctrico de dicho electrodo (%) y el eje de abscisas al tiempo (s). En este estudio, el electrodo se cargó a 0.7 V durante 10 min, y luego se dejó en circuito abierto durante 5 h

15 La Fig. 7 muestra un gráfico correspondiente al cambio de color experimentado por el electrodo de plata nanoestructurado durante una medida realizada, empleando para ello la voltamperometría cíclica. La medida se hizo con una tasa de barrido de 70 mV/s, obtenida fotograma a fotograma, asociando el cambio en luminancia para cada valor de voltaje con respecto a un electrodo de referencia, en el que en el eje de ordenadas izquierdo se representa la luminancia (RGB), en el eje de ordenadas derecho se representa la intensidad de corriente (mA) y en el eje de abscisas se representa el voltaje aplicado (V). Además, en el gráfico se muestra, mediante una línea de trazos, la luminancia correspondiente al proceso de carga (LC), la cual va disminuyendo de valor a medida que el electrodo de plata nanoestructurado se va cargando, lo que implica que va adquiriendo un color cada vez más oscuro hasta finalmente quedarse negro. También se muestra mediante una línea de puntos 15 la luminancia correspondiente al proceso de descarga (LO), la cual va aumentando a medida que el electrodo de plata nanoestructurado se va descargando, lo que implica que va adquiriendo un color cada vez más claro hasta quedarse finalmente de color gris claro. Por lo tanto, el cambio de color superficial que experimenta el electrodo de plata nanoestructurado durante el proceso de carga y descarga del condensador constituye una prueba fehaciente del correcto funcionamiento del mismo.

30

### Realización preferente de la invención

35 Para una mejor comprensión de la presente invención, se exponen los siguientes ejemplos de realización preferente, descritos en detalle, que deben entenderse sin carácter limitativo del alcance de la invención.

#### EJEMPLO 1.

40 En este ejemplo se describe un procedimiento de obtención de electrodos de plata nanoestructurados. El procedimiento comprendió las siguientes etapas:

a) Se dispuso una lámina de aluminio como ánodo y se anodizó en una primera etapa de anodización.

45 La lamina de aluminio era de alta pureza (Al 99.999 %) de 2.5 x 2.5 cm<sup>2</sup> y 0.5 mm de espesor.

50 Previamente se había limpiado y electropulido para preparar su superficie. Para ello se sumergió en un recipiente, primero con isopropanol durante cinco minutos. Seguidamente, se sumergió otros 5 minutos en etanol, mientras se le aplicó un baño de ultrasonidos. Finalmente, se aclaró

con agua destilada ( $18.2 \text{ MO}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Todo esto se hizo con el fin de eliminar cualquier sustancia contaminante superficial que se encontrase sobre la lámina.

5 Tras esta limpieza, se realizó un proceso de electropulido (pulido electroquímico) para eliminar la rugosidad superficial. Este proceso se llevó a cabo en una celda electroquímica, en la que la lámina de aluminio se dispone como ánodo. En dicha celda electroquímica se vertió el electrolito empleado para este proceso consistente en una mezcla fría ( $5^\circ\text{C}$ ) de ácido perclórico y etanol (25/75). El voltaje empleado para este electropulido fue de 20 V durante un tiempo de 5 min, con una agitación constante de 60-80 rpm y realizado todo ello a temperatura ambiente.

10 Una vez preparada, la lámina de aluminio se dispuso como ánodo y se inició la primera fase de anodización electroquímica para obtener una estructura nanoporosa de alúmina anódica. La primera anodización se realizó empleando como electrolito una disolución acuosa de ácido oxálico de concentración 0.3 M, a una temperatura de entre  $1$  y  $3^\circ\text{C}$  y con un voltaje de 40 V, aplicado entre la muestra y un contraelectrodo de platino durante 24 h, con agitación constante de 60-80 rpm.

15 b) Se realizó un ataque químico para eliminar totalmente la estructura nanoporosa de alúmina anódica crecida en la primera fase.

20 Después de la primera anodización, la capa de óxido de aluminio crecida fue selectivamente atacada mediante la inmersión de la muestra en una disolución de trióxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ ) y ácido orto-fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), en agua, con unas concentraciones de 0.18 M y 0.61 M, respectivamente, durante 24 h a temperatura ambiente.

25 c) Se llevó a cabo una segunda fase de anodización para obtener una segunda estructura ordenada nanoporosa de alúmina anódica. La segunda anodización se realizó en las mismas condiciones que la primera anodización, solo que, en este caso, el tiempo empleado fue de 1 h.

30 d) Se procedió a efectuar el ensanchamiento de los poros de la estructura ordenada nanoporosa de alúmina anódica.

Para llevar a cabo este ensanchamiento de poros, se puso en contacto dicha estructura con una disolución acuosa de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 5 % en peso y a una temperatura de  $30^\circ\text{C}$  durante 35 minutos.

35 e) Se depositó una película de plata sobre la segunda estructura ordenada nanoporosa de alúmina anódica.

40 Esta deposición se realizó mediante sputtering de plata o pulverización catódica. La pulverización catódica o sputtering se realizó aplicando una corriente de 20 mA sobre el blanco de plata durante un tiempo de 270 segundos, con el fin de obtener un plasma de plata y empleando argón como un gas de purga. Operando de esta manera, se obtuvo un recubrimiento de plata con una pureza superior al 98 %.

45 f) Se introdujo una disolución de un polímero en el interior de los poros de la segunda estructura ordenada nanoporosa, para obtener un molde antirréplica.

50 El polímero empleado estaba compuesto por una disolución de polimetilmetacrilato (PMMA) constituida por 50 ml de cloroformo y 3 gramos de PMMA y la introducción de la misma en los poros de la membrana de alúmina nanoporosa se llevó a cabo realizando un pipeteado de dicha disolución sobre la superficie de la muestra, a temperatura ambiente. Tras ello se realizó su secado posterior, que se llevó a cabo también a temperatura ambiente.

g) Se realizó un ataque químico para eliminar tanto la lámina de aluminio como la estructura ordenada nanoporosa de alúmina.

5 La eliminación de la lámina de aluminio se realizó poniéndola en contacto con una disolución de 200 ml de HCl y 14.4 g de  $\text{CuCl}_2$  en 400 ml de agua ultrapura, a temperatura ambiente durante 15 minutos. Después, se eliminó la membrana nanoporosa de alúmina poniéndola en contacto con una disolución de NaOH 3 M a temperatura ambiente y durante 1 hora.

10 h) Se llevó a cabo la electrodeposición de plata metálica sobre el molde del polímero, replicando la estructura nanoporosa de la membrana de alúmina eliminada anteriormente.

15 La electrodeposición de plata metálica se realizó a un voltaje de 1.7 V y durante un tiempo de 6 h. Aunque se podrían utilizar otros, se empleó un electrolito comercial de Alfa Aesar con un contenido de plata de 28.7 g/l. La celda electrolítica empleada para el procedimiento estaba formada por un electrodo de trabajo, que era la propia muestra, y por un contraelectrodo de platino.

20 i) Se procedió a eliminar el molde antirréplica de polímero mediante un ataque químico con un disolvente orgánico para obtener el electrodo de plata nanoestructurado.

25 Esta etapa se llevó a cabo mediante la inmersión de la muestra en una disolución de cloroformo con una concentración del 99.2 % y a temperatura ambiente. El tiempo empleado fue el necesario para que se eliminara completamente el molde polimérico y el electrodo de plata nanoestructurado quedase completamente liberado, al menos 1 h.

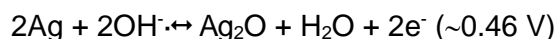
## EJEMPLO 2

30 En este ejemplo se describe un electrodo obtenible aplicando el procedimiento indicado anteriormente. El procedimiento permitió obtener un electrodo de plata nanoestructurado con una composición de al menos el 99% en pureza en plata. El electrodo presentaba una nanoestructura bien desarrollada y unas excepcionales cualidades electrónicas y ópticas, lo que posibilita su empleo en sistemas de almacenamiento eléctrico. Así, presentaba una capacidad de almacenamiento de energía eléctrica de al menos 0.5 F/cm<sup>2</sup>, una corriente máxima de fugas de 35 0.07 mA, una densidad de energía de al menos 385.87  $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ , una densidad de potencia de al menos 3.82  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ , una eficiencia coulombica de al menos el 97,5 %, y un comportamiento cromoactivo.

40 La caracterización fisicoquímica del material se realizó mediante el empleo de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), con la que se pudo obtener información de la micro/nanoestructura y la homogeneidad del electrodo (ver Fig. 1). Para ello, se empleó el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5600. Este equipo también permite hacer un análisis espectroscópico de Rayos X (EDX) con el que se obtuvo información acerca de la composición elemental del electrodo (ver Fig. 2).

45 El comportamiento eléctrico del electrodo se evaluó mediante el empleo de la voltamperometría cíclica, la cual consiste en la aplicación de un potencial triangular cuya amplitud variará entre dos límites establecidos (0.8 / - 0.5 V), aumentándolo y disminuyéndolo de forma constante (haciendo uso de un electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl 3M) para medirlo), y aplicando diferentes tasas de barrido (de 10 mV/s a 70 mV/s), mientras se mide continuamente la intensidad de corriente. 50 Los datos obtenidos mediante esta técnica se recogen en una gráfica denominada

voltamperograma, en la que se representa la variación de la intensidad de corriente frente al voltaje aplicado, a diferentes tasas de barrido (ver Fig. 3). La presencia de picos muy marcados, tanto a voltajes positivos como negativos, son característicos de electrodos de tipo pseudocondensador, debidos a los procesos de oxidación y reducción que tienen lugar durante los ciclos de carga y descarga de estos supercondensadores. Para el caso de la plata, esta presenta dos estados de oxidación distintos; en el primer caso la plata pasa del estado de oxidación cero a uno, mientras que en el segundo proceso, pasa de uno a dos:



A consecuencia de esto, el voltamperograma de la plata presenta dos picos positivos, correspondientes a los procesos de oxidación, y otros dos picos negativos, correspondientes a procesos de reducción.

El electrolito empleado para realizar las medidas fue KOH 5M.

La evaluación de la capacidad (F/cm<sup>2</sup>) de almacenamiento eléctrico del electrodo, se llevó a cabo mediante el empleo de la técnica de cronopotenciometría. Esta es una técnica electroquímica en la que se suministra una corriente eléctrica continua al sistema y se mide la diferencia de potencial electrostático que se origina en el electrodo de trabajo, con respecto a un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl 3M), en función del tiempo. Invertiendo la polaridad de la corriente eléctrica, se pueden obtener ciclos de carga y descarga del electrodo. Con esta técnica, se puede calcular la capacidad del electrodo de la invención utilizando la siguiente fórmula:

$$C = I \cdot t / A \cdot \Delta V \quad (\text{F/cm}^2)$$

donde t es la duración del proceso de descarga para cada ciclo en segundos, I es la intensidad de corriente aplicada en amperios,  $t \Delta V$  es el rango del intervalo de voltaje que está presente durante las curvas de carga y descarga en voltios, y A es el área expuesta de la muestra durante el desarrollo del proceso, en cm<sup>2</sup>.

Para el estudio del electrodo, se estableció como voltaje de trabajo el rango de potencial de -0.5 a +0.7 V, de acuerdo con la ventana de trabajo observada en la voltamperometría cíclica, y a una intensidad de corriente de 5 mA. Al poder realizar un gran número de ciclos de carga y descarga, esta técnica permite, además, estudiar la estabilidad de funcionamiento y el comportamiento cíclico del electrodo y, de esta manera, comprobar que no se degrada con el transcurso del tiempo (ver Fig. 4).

El análisis del comportamiento eléctrico del electrodo consistió en el cálculo de la densidad de potencia, de la densidad de energía y de la eficiencia coulombiana del mismo, a partir de los resultados obtenidos mediante el uso de la cronopotenciometría. Para calcular la densidad de energía y de potencia se hizo uso de las fórmulas o expresiones que se presentan a continuación.

Por un lado, se define la densidad de energía de la siguiente forma:

1

$$D_E = \frac{1}{2} \cdot (C \cdot \Delta V^2) / 3600$$

donde  $D_E$  es la densidad de energía ( $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ ),  $C$  es la capacidad de almacenamiento ( $\text{F}/\text{cm}^2$ ) determinada mediante el análisis de la cronopotenciometría, y  $\Delta V$  es la diferencia de potencial entre los límites establecidos durante la voltamperometría cíclica, expresados en voltios.

5 Y la densidad de potencia se calculó de la siguiente forma:

$$D_P = (3600 \cdot D_E) / \Delta t$$

10 donde  $D_P$  es la densidad de potencia ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ),  $D_E$  se corresponde con la densidad de energía ( $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ ), calculada anteriormente, y  $\Delta t$  es el tiempo que dura la descarga expresado en segundos.

15 Junto a estos dos parámetros, se calculó también la eficiencia coulombica del electrodo. Se define la eficiencia coulombica como la eficiencia con la que los electrones son transferidos a un sistema, teniendo en cuenta las pérdidas de energía que tienen lugar durante este proceso. Este parámetro tiene gran importancia, ya que ofrece información de la relación existente entre la carga eléctrica que se aporta al condensador y la que este devuelve durante el proceso de descarga. Este parámetro se calcula mediante la siguiente expresión:

$$20 \quad \eta = t_d / t_c \cdot 100$$

donde  $t_c$  y  $t_d$  son el tiempo de carga y el tiempo de descarga respectivamente, medidos a partir de las curvas de carga y descarga del electrodo de plata nanoestructurado.

25 El presentar altos valores para cada uno de estos tres parámetros es vital para cualquier tipo de electrodo que se quiera emplear para su uso en dispositivos supercondensadores, ya que es un reflejo de sus altas prestaciones para esta aplicación.

30 Para medir la corriente de fugas, se hizo uso de la cronoamperometría (ver Fig. 5). De esta manera, analizando la variación de la intensidad de la corriente con el tiempo permite obtener la corriente de fugas del electrodo. La importancia de realizar esta medida es que permite determinar si la carga se está almacenando correctamente o se producen fugas de corriente en el electrodo/dispositivo supercondensador. Esta información es muy necesaria ya que gracias a ella se puede saber si el electrodo almacena la carga de forma óptima. El voltaje que se aplicó para realizar esta medida fue 0.7 V durante 2 h. En la Fig. 5 se puede observar cómo la corriente de fugas decae rápidamente al principio, hasta estabilizarse en un valor de  $\sim 0.07$  mA después de mantener el voltaje constante durante 2 h. Este valor tan reducido de corriente de fugas indica un óptimo comportamiento del electrodo, el cual podría ser atribuido a que presenta pocas reacciones secundarias, debidas a la baja o nula presencia de impurezas en el electrodo.

40 El perfil de autodescarga de un electrodo se refiere al decrecimiento gradual en el voltaje, que tiene lugar cuando el electrodo se desconecta del circuito de carga, reflejando la pérdida de eficiencia del mismo, para una aplicación real de almacenamiento de energía eléctrica. Para realizar esta medida, el electrodo se cargó a 0.7 V durante 10 min. y luego se dejó en circuito abierto durante 5 h (ver Figura 6).

50 En la tabla 1 se puede observar cómo varía el porcentaje de retención de potencial eléctrico del electrodo en función del tiempo, presentando elevados valores de retención, ya que, después de 5 h de estar en circuito abierto, el electrodo conserva el 61 % del valor del potencial eléctrico de su carga inicial.

Tiempo (h)	Retención de potencial (%)
0	100
0.5	86
1	62
1.5	62
2	62
2.5	62
3	62
3.5	62
4	62
4.5	62
5	61

Tabla 1. Porcentaje de retención de potencial del electrodo de plata de la invención en función del tiempo

Finalmente, se llevó a cabo una evaluación del comportamiento cromoactivo del electrodo.

5

En cuanto al análisis del comportamiento cromoactivo del electrodo, la corriente eléctrica aplicada en el electrodo induce reacciones redox que modifican las bandas de energía en las que el material interacciona con la luz visible, dando lugar a un cambio de color observable. Este efecto se ha cuantificado mediante un tratamiento de imagen realizado a través de software. Para ello, se puede expresar el cambio de luminancia a partir del código RGB (código de colores rojo - verde - azul) de la forma:

10

$$\text{Luminancia (\%)} = (0.2126R + 0.7152G + 0.0722B) \cdot 100$$

15

que expresa cuánto se acerca el color promedio de los píxeles al blanco (100%) o al negro (0%). En concreto, se analizó el cambio de color del electrodo durante la voltamperometría cíclica fotograma a fotograma, asociando el cambio en luminancia para cada valor de voltaje con respecto al electrodo de referencia (ver Fig. 7).

20

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de electrodos de plata nanoestructurados que comprende las siguientes etapas:

5

a) disponer una lámina de aluminio, previamente limpiada y electropulida, como ánodo en una solución ácida electrolítica y anodizar en una primera fase de anodización la lámina de aluminio en condiciones controladas de voltaje, temperatura, pH, tiempo, agitación y concentración de electrolito ácido para obtener una estructura ordenada nanoporosa de alúmina anódica, donde en esta primera fase el voltaje es de entre 15 V y 300 V, la temperatura es de entre 0 °C y 20 °C, el pH medido a temperatura ambiente es de entre 0 y 7, el tiempo es de al menos 0.5 h, la agitación de al menos 40 rpm y la concentración de electrolito de al menos 0.1 M;

10

15

b) realizar un ataque químico para eliminar totalmente la estructura nanoporosa de alúmina anódica crecida en la primera fase, mediante el empleo una disolución ácida o alcalina;

20

c) realizar una segunda fase de anodización, con las mismas condiciones de voltaje, temperatura, pH, tipo y concentración de electrolito que las de la primera fase de anodización, durante el tiempo necesario para obtener el grosor deseado de una segunda estructura ordenada nanoporosa de alúmina anódica;

25

d) ensanchar los poros de la segunda estructura ordenada nanoporosa de alúmina anódica mediante la puesta en contacto de la estructura ordenada nanoporosa con una disolución caliente de un ácido inorgánico;

30

e) depositar una película de plata sobre la segunda estructura ordenada nanoporosa;

f) introducir una disolución de un polímero en el interior de los poros de la segunda estructura ordenada nanoporosa, para obtener un molde antirréplica y dejar secar hasta su solidificación;

35

g) realizar al menos un ataque químico selectivo para eliminar la lámina de aluminio y la estructura ordenada nanoporosa de alúmina;

40

h) depositar plata metálica sobre el molde antirréplica de polímero, replicando la segunda estructura ordenada nanoporosa de alúmina eliminada en la etapa g), y

i) eliminar el molde antirréplica de polímero, mediante al menos un ataque químico con un disolvente orgánico, para obtener el electrodo de plata nanoestructurado.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la lámina de aluminio de la etapa a) tiene, al menos, una pureza del 95 %.

45

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el proceso previo de limpieza de la lámina de aluminio de la etapa a) se lleva a cabo mediante el lavado de la lámina de aluminio, primeramente con alcoholes y posteriormente con agua destilada, realizando todo el proceso a temperatura ambiente, mediante el empleo de ultrasonidos y con un tiempo de inmersión en cada uno de los líquidos de al menos 5 minutos.



4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que el proceso previo de limpieza con alcoholes de la lámina de aluminio de la etapa a) se lleva a cabo mediante el empleo de isopropanol primero, y luego de etanol.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el proceso previo de electropulido de la lámina de aluminio de la etapa a) se lleva a cabo mediante el empleo de una disolución ácida, con agitación constante de al menos 40 rpm, con un voltaje mínimo de 10 V, durante al menos 5 min. y a temperatura ambiente.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la solución ácida electrolítica empleada para las anodizaciones de las etapas a) y c) es una disolución acuosa de ácido oxálico de concentración 0.3 M y un  $\text{pH} \leq 7$ .
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el voltaje de las dos fases de anodización es de 40 V, la temperatura a la que tienen lugar ambas anodizaciones es de 3° C, la agitación de 60 rpm y porque la primera fase dura 24 h y la segunda fase dura 1 h.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el ataque químico selectivo de la etapa b) consiste en una inmersión de la muestra en una disolución acuosa de  $\text{CrO}_3$  (0.18 M) y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0.61 M) a temperatura ambiente durante al menos 8h.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el ensanchamiento de poros de la etapa d) se promueve poniendo en contacto durante 35 minutos la segunda estructura ordenada nanoporosa con una disolución acuosa de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 5 % en peso y a una temperatura de 30 °C.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que el diámetro de nanoporo promovido es de  $70 \text{ nm} \pm 6 \text{ nm}$  con una longitud de  $1.8 \pm 0.2 \text{ } \mu\text{m}$ .
11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la deposición de la etapa e) se realiza mediante sputtering de plata o pulverización catódica.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que el sputtering se realiza aplicando una corriente de 20 mA durante un tiempo de 270 segundos, con el fin de obtener un plasma de plata y empleando argón como un gas de purga, obteniendo un recubrimiento de plata con una pureza superior al 98 %.
13. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la disolución de la etapa f) es una disolución de polimetilmetacrilato en cloroformo con una concentración del 6 % en peso y porque la introducción de la misma en los poros de la estructura ordenada nanoporosa de alúmina y el secado se realizan a temperatura ambiente.
14. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que en la etapa g) se realizan dos ataques químicos, donde en un primer ataque químico se elimina la lámina de aluminio poniéndola en contacto con una disolución acuosa de  $\text{CuCl}_2$  al 2.2 % y HCl al 11.4 % en peso a temperatura ambiente entre 10 y 20 minutos, y donde en un segundo ataque químico se elimina la estructura ordenada nanoporosa de alúmina poniéndola en contacto con una disolución de NaOH 3 M a temperatura ambiente entre media hora y 2 horas.
15. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la deposición de plata metálica de la etapa h) se realiza empleando la técnica de electrodeposición a un voltaje de entre

1.5 y 2 V, a una temperatura entre 20 y 30 °C, durante un tiempo de 1 y 6 h, y con un electrolito con un contenido de plata de 28.7 g/l.

5 16. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el ataque químico de la etapa i) es con cloroformo al 99.2 % de pureza, durante un tiempo de al menos 1 h y se realiza a temperatura ambiente.

10 17. Electrodo de plata nanoestructurado obtenible mediante el procedimiento de la reivindicación 1 caracterizado por que es una composición superior al 98 % en plata en peso y por que tiene una capacidad de almacenamiento de energía eléctrica de al menos 0.5 F/cm<sup>2</sup>, una corriente máxima de fugas de 0.07 mA, una densidad de energía de al menos 385.87 μWh/cm<sup>2</sup>, una densidad de potencia de al menos 3.82 μW/cm<sup>2</sup>, una eficiencia coulombica de al menos el 97.5 %, y un comportamiento cromoactivo.

15 18. Electrodo de plata nanoestructurado caracterizado por que es una composición superior al 98 % en plata en peso y por que tiene una capacidad de almacenamiento de energía eléctrica de al menos 0.5 F/cm<sup>2</sup>, una corriente máxima de fugas de 0.07 mA, una densidad de energía de al menos 385.87 μWh/cm<sup>2</sup>, una densidad de potencia de al menos 3.82 μW/cm<sup>2</sup>, una eficiencia coulombica de al menos el 97.5 %, y un comportamiento cromoactivo.

20 19. Electrodo de plata nanoestructurado según la reivindicación 18 caracterizado por que comprende una distribución de tamaño de nanoporos con un diámetro 70 nm ± 6 nm y con una longitud de 1.8 ± 0.2 pm.

FIG. 1

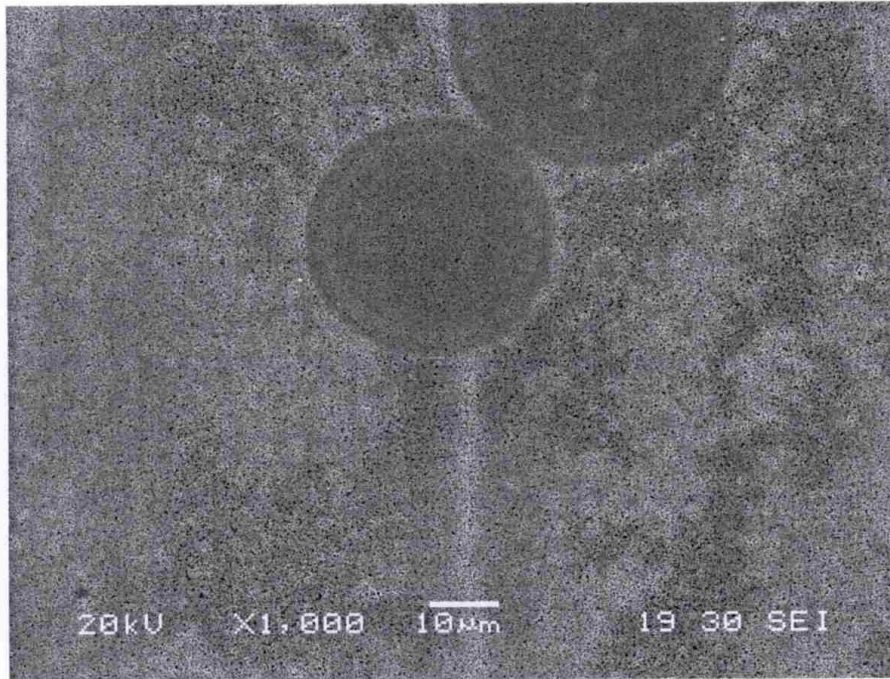


FIG. 2

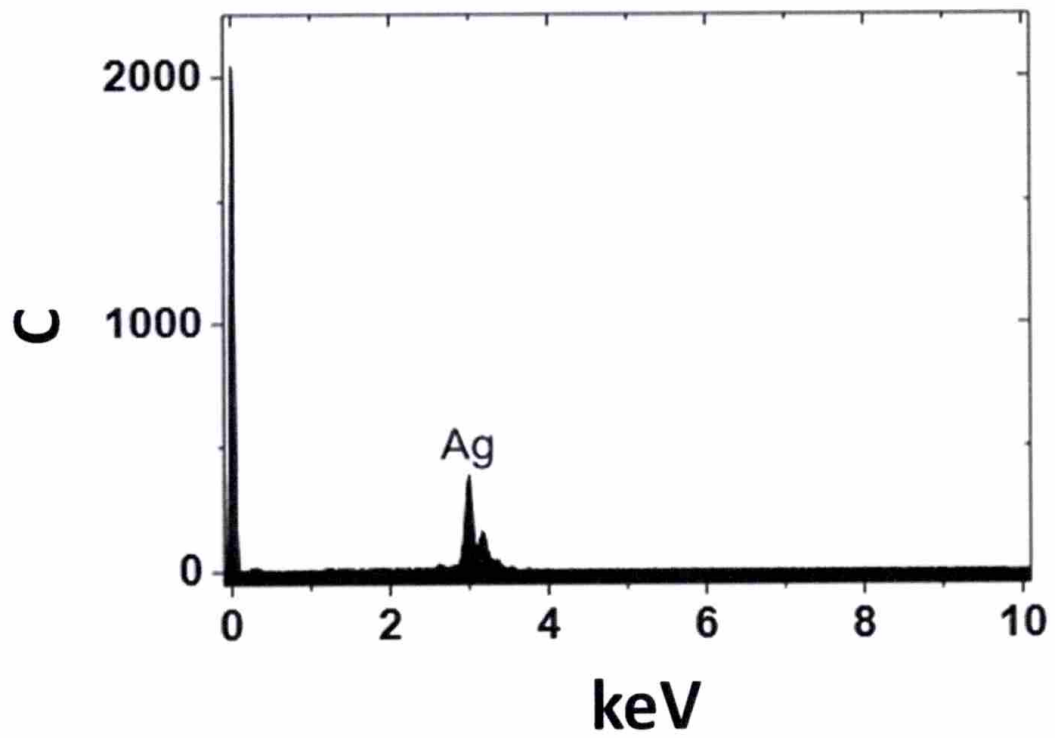


FIG. 3

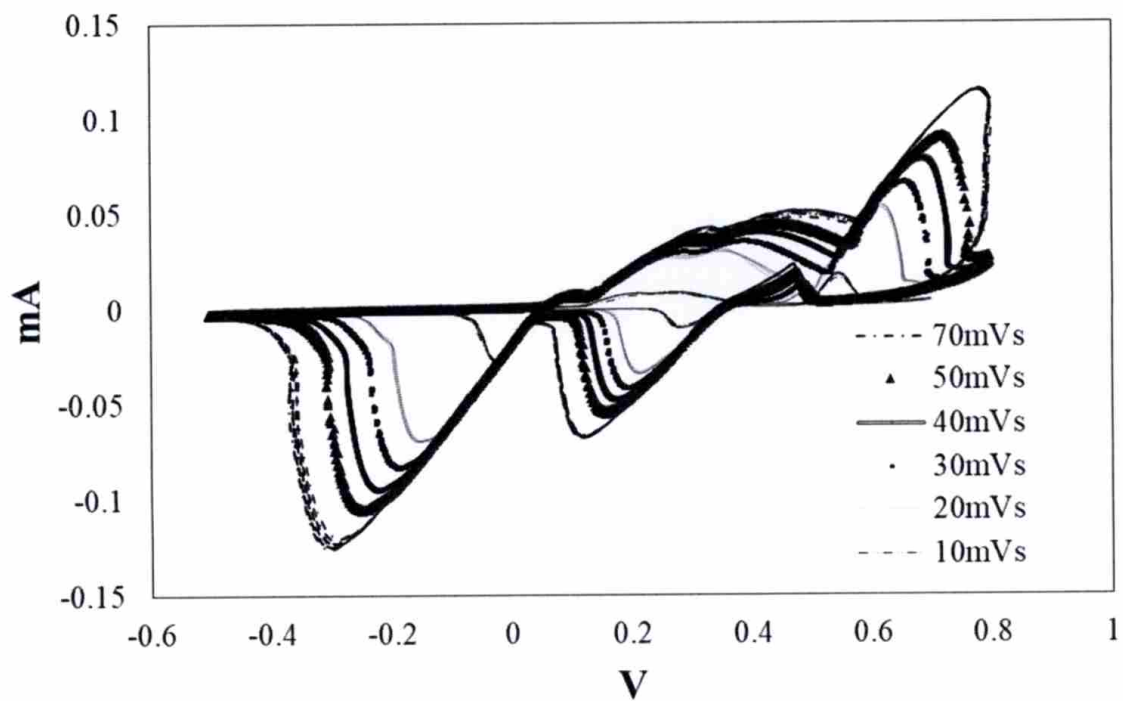


FIG. 4

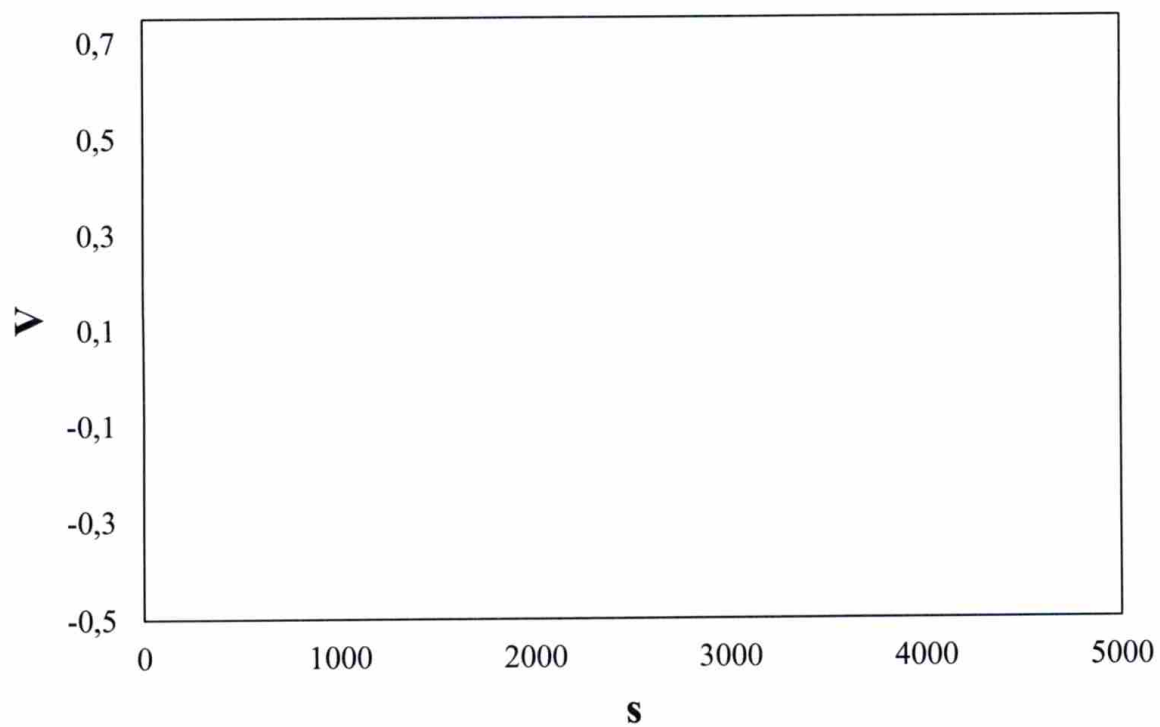


FIG. 5

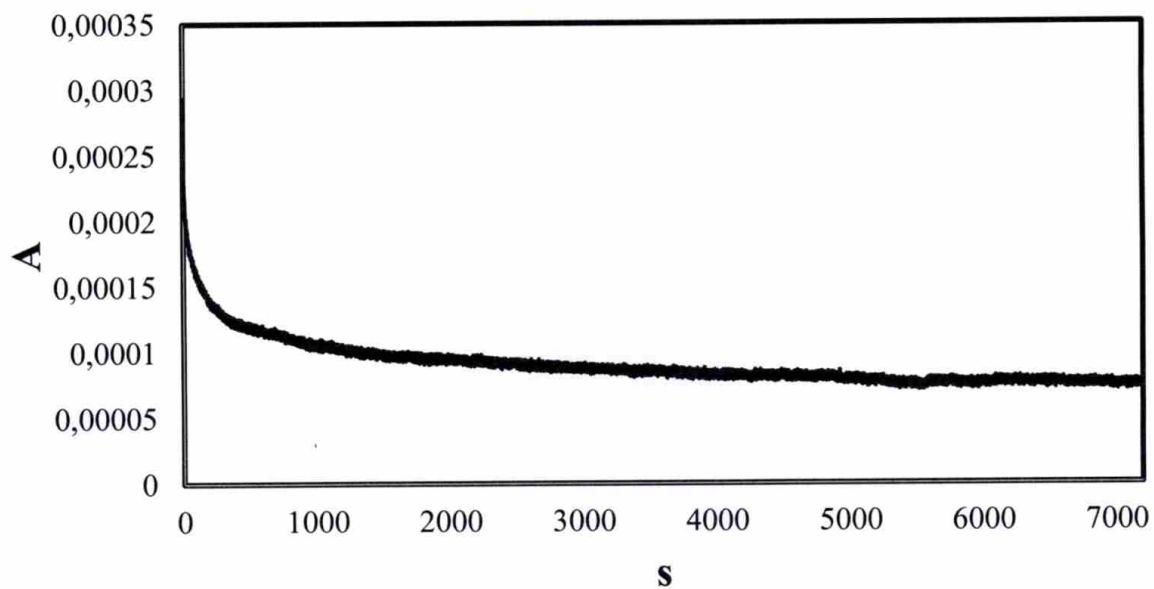


FIG. 6

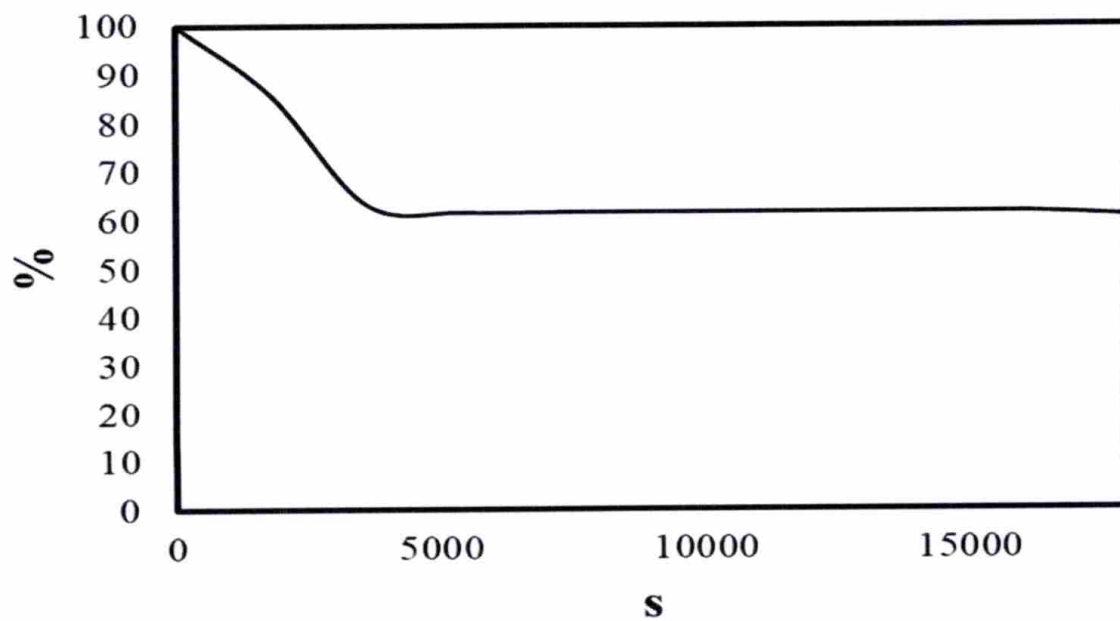


FIG. 7

