



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 270 081**

(51) Int. Cl.:
H01M 4/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **03754715 .5**

(86) Fecha de presentación : **15.09.2003**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1547172**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **29.06.2005**

(54) Título: **Método para la fabricación de electrodos para dispositivos de almacenamiento de energía.**

(30) Prioridad: **25.09.2002 US 413383 P**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

(73) Titular/es: **Gen3 Partners, Inc.**
Ten Post Office Square
Boston, Massachusetts 02109, US

(72) Inventor/es: **Timonov, Mikhailovich, Alexander;**
Logvinov, Anatolijevich, Sergey;
Pivunov, Ivanovich, Dmitriy;
Vasiljeva, Viktorovna, Svetlana;
Shkolnik, Nik y
Kogan, Sam

(74) Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

ES 2 270 081 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la fabricación de electrodos para dispositivos de almacenamiento de energía.

5 La presente invención está relacionada con el campo de la electroquímica. Específicamente, la invención se refiere a los métodos de fabricación de electrodos químicamente modificados mediante un polímero redox y previsto para su uso en dispositivos de almacenamiento de energía (p. ej. condensadores).

10 Los métodos conocidos de fabricación de electrodos con revestimiento de polímero se basan principalmente en el método químico de la polimerización, tal como los que se describen en la patente americana nº US 4.999.263, patente americana nº US 6.533.918, o solicitud de patente americana nº US 20020089807A1, la cual implica la formación de una capa de polímero en un sustrato conductor colocado en un baño electrolítico con un electrolito que contiene compuestos de polímero. Dependiendo de los electrolitos utilizados para este propósito, se formarán diferentes revestimientos de polímero sobre el sustrato conductor.

15 Tanto los sistemas puramente orgánicos como los compuestos de polímero y metal (o compuestos organometálicos) pertenecen a la categoría de polímeros redox [H. G. Cassidy y K. A. Kun. *Oxidation Reduction Polymer // Redox Polymers*. Wiley - Interscience, Nueva York, 1965]. Aquellos polímeros que contienen un componente metálico suelen ofrecer una mejor conductividad.

20 Se conocen polímeros redox producidos a partir de compuestos complejos de coordinación octaédrica. Los complejos de polipiridina con una composición tipo poli-[Me(v-bpy)_x(L)_y], donde: Me = Co, Fe, Ru, Os; L = v-bpy (4-vinil-4'-metil-2,2'-bipiridina), fenantrolina-5,6-diona, 4-metilfenantrolina, 5-aminofenantrolina, 5-clorofenantrolina (x+y=3) [Hurrell H. C., Abruna H. D. *Redox Conduction in Electropolymerized Films of Transition Metal Complexes of Os, Ru, Fe, and Co // inorganic Chemistry*. 1990. Vol.29. Pág. 736-741], así como los complejos de metal - porfirina y ftalocianina y los electrodos modificados por dichos complejos (patente americana nº US 5.729.427, patente americana nº US 5.840.443) pueden servir como ejemplos de dichos polímeros redox. Sin embargo, los polímeros mencionados se caracterizan por poseer unas propiedades de acumulación de energía poco eficaces y no se utilizan en la fabricación de electrodos para dispositivos de almacenamiento de energía.

30 Se conocen complejos de metal y polímero basados en tetradentado sustituido en bases de Schiff, incluyendo poli-[Me(R-Salen)] (donde Me es un metal de transición que ha sufrido por lo menos dos niveles distintos de oxidación, p. ej. Ni, Pd; Co, Cu, Fe; Salen es un residuo de bi-(salicilaldehído)-etilenediamina en base de Schiff. R es un sustituyente donante de electrones, p. ej. los radicales CH₃O-, C₂H₅O-, HO-, -CH₃ y otros), [Timonov A. M., Shagisultanova G. A., Popeko I. E. *Polymeric Partially-Oxidized Complexes of Nickel, Palladium and Platinum with Schiff Bases // Workshop on Platinum Chemistry. Fundamental and Applied Aspects*. Italia, Ferrara, 1991. Pág. 28]. Los complejos de polímero mencionados anteriormente fueron producidos mediante oxidación electroquímica de monómeros planocuadrados [Me(R-Salen)] y se confirmó la estructura de apilamiento de un polímero utilizando métodos de monitorización espectral.

40 Los estudios que se conocen (a través de publicaciones) sobre complejos metálicos poli-[Me(R-Salen)] y electrodos químicamente modificados por dichos complejos metálicos realizados hasta ahora por los inventores de la presente invención, así como por otros investigadores poseen un carácter teórico. Están destinados a la identificación de la estructura y del comportamiento electroquímico de estos polímeros. Se consideraron exclusivamente la química analítica y la ciencia óptica como campos de aplicación potencial para estos polímeros, tal como se indica en la patente americana nº US 6.323.309, patente americana nº US 5.543.326 y patente americana nº US 5.840.443.

45 Además, un gran número de investigadores que realizan trabajos en este campo estiman que los poli-[Me(R-Salen)] se forman debido a enlaces covalentes entre los núcleos de fenilo de los monómeros y no debido a la formación de estructuras de apilamiento [P. Audebert, P. Capdevielle, M. Maumy. *Redox and Conducting Polymers based on Salen-Type Metal Units; Electrochemical Study and Some Characteristics // New J. Chem.* 1992. Vol. 16. Pág. 697] que, a su vez, según su opinión, imposibilita el uso de los poli-[Me(R-Salen)] como sustancias acumuladoras de energía en dispositivos del almacenamiento de energía.

55 Sin embargo, lo más probable es que esta actitud negativa hacia los polímeros redox (como capa acumuladora de energía) se deba a las características específicas de la formación de la capa de polímero redox en un sustrato conductor y, en especial, a la estructura de la capa formada (en lugar de por motivos relacionados con las características electroquímicas del polímero redox en sí). Los métodos convencionales de electropolimerización (que implican la aplicación de un voltaje constante a un sustrato) no permiten producir electrodos que ofrezcan una alta capacidad de energía específica. Según la opinión de los inventores, esto guarda relación con el hecho de que, con la estructura de apilamiento de la capa de polímero redox que se forma utilizando el método de polimerización continua, se producen defectos (p. ej. apilamientos individuales de fragmentos de polímero redox que, por diversas razones, han dejado de desarrollarse durante el proceso de formación de la capa de polímero redox) en la capa formada. Si, por ejemplo, el proceso de formación de la capa de polímero redox se lleva a cabo en un sustrato poroso (con el objetivo de obtener una mayor superficie específica de la capa de polímero), la polimerización continua dará lugar a una rápida sobreacumulación de polímero en la superficie externa del sustrato, mientras que la superficie desarrollada en su interior seguirá sin estar recubierta de polímero.

El problema de ingeniería resuelto por la presente invención comprende el desarrollo de un método de fabricación de electrodos químicamente modificados mediante un polímero redox que ofrecen una alta capacidad de energía específica y que permite utilizar dichos electrodos en dispositivos de almacenamiento de energía.

La presente invención presenta un método de fabricación de un electrodo que se ejecuta de la manera siguiente. Un sustrato conductor se coloca en un electrolito que contiene un disolvente orgánico; compuestos capaces de disolverse en el disolvente mencionado [cuya disolución se ve acompañada de una producción (en concentraciones 0,01 moles/l como mínimo) de iones electroquímicamente inactivos dentro un margen de potenciales de entre -3,0 V y +1,5 V], así como un monómero disuelto - es decir, un complejo metálico de poli-[Me(R-Salen)] a una concentración que varía de 5×10^{-5} moles/litro a la máxima impuesta por el límite de solubilidad (donde Me = metal de transición, R = sustituyente donante de electrones, Salen = residuo de bi-(salicilaldehído)-etilenediamina en base de Schiff). La capa de un polímero redox puede aplicarse sobre una superficie del sustrato mediante la polimerización electroquímica de un complejo metálico de poli-[Me(R-Salen)] que se produce como consecuencia de la aplicación de un voltaje entre el sustrato del electrodo (que hace el papel de ánodo) y el contraelectrodo (que hace el papel de cátodo) inmersos en el electrolito.

Es posible utilizar un tipo de material que proporcione un parámetro de superficie específica de alto valor que se caracterice por sus buenas propiedades como conductor electrónico y que sea electroquímicamente inactivo dentro de un margen de potencial de entre -3,0 V y +1,5 V (los valores de los potenciales se proporcionan a modo de comparación con respecto a un electrodo de cloro-plata) como sustrato conductor del electrodo. Por ejemplo, es posible utilizar fibra de carbono y otros materiales derivados del carbono que ofrezcan un parámetro de superficie específica de alto valor, así como materiales de carbono con revestimientos metálicos y electrodos metálicos que proporcionen un parámetro de superficie específica de alto valor. Además, aquellos polímeros (que posean propiedades como conductor electrónico) en forma de película, estructuras porosas, espumas y similares pueden utilizarse como sustrato conductor.

Podrán utilizarse acetonitrilo, dimetil cetona, o carbonato de propileno como disolvente orgánico incluido en la composición del electrolito.

Las sales de tetrabutil amonio, tetraetil amonio y tetrametil amonio - percloratos, tetrafluoroboratos, hexafluoro fosfatos - pueden utilizarse como compuestos incluidos en la composición del electrolito.

Un metal perteneciente al grupo Ni, Pd, Co, Cu, Fe se utiliza como metal de transición Me en dicho complejo metálico.

Se utiliza $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$, $\text{HO}-$, $-\text{CH}_3$ como el sustituyente donante de electrones R mencionado anteriormente y que se incluye en la composición del complejo metálico.

Se aplica una capa de un polímero redox cuando el potencial de dicho sustrato está dentro de un margen de entre 0,85 V y 1,3 V (comparado con un electrodo de cloro-plata inmerso en el electrolito). En esas condiciones, el valor específico del potencial no deberá ser más alto que el del potencial de oxidación irreversible del polímero redox utilizado; por ejemplo, 0,85 V para el complejo $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O-Salen})]$ o 1,3 V para el complejo $[\text{Ni}(\text{Cl-Salen})]$.

La aplicación de una capa de un polímero redox puede realizarse mediante la circulación simultánea del electrolito que podría permitir mejorar la calidad del electrodo producido.

La característica que distingue este método de fabricación de electrodos consiste en el modo pulsativo de suministrar voltaje entre el sustrato y el contraelectrodo. La duración del pulso de voltaje puede variar entre 1 seg. y 30 min. con una frecuencia de pulso de hasta 3600. La frecuencia de pulso se traduce como la relación entre el período de repetición del pulso y la duración del pulso. Esta relación permite optimizar la manera en que se forma la capa de polímero redox y producir electrodos con una mayor capacidad de energía específica.

La invención ha sido ilustrada mediante las siguientes figuras esquemáticas y materiales gráficos.

La Fig. 1 representa un diagrama esquemático de un aparato para la fabricación de electrodos.

La Fig. 2 representa un gráfico temporal que muestra el modo pulsativo de voltaje suministrado al sustrato para formar una capa de polímero sobre dicho sustrato.

La Fig. 3-a ilustra la difusión de las moléculas del complejo metálico en la zona profunda de una capa de polímero redox formada durante la pausa existente entre pulsos de voltaje.

La Fig. 3-b ilustra el desarrollo de una capa de polímero redox durante la aplicación de un voltaje pulsativo al sustrato.

La Fig. 4 representa una curva gráfica de descarga para un electrodo fabricado conforme al ejemplo 1 que se describe en la presente invención.

La Fig. 5 representa una gráfica en base a cronología - voltios - amperios - gramos del proceso de carga - descarga (es decir, de los procesos de oxidación - reducción) de una capa de polímero poli-[Ni(CH₃O-SalEn)] para los electrodos fabricados conforme al ejemplo 2 que se describe en la presente invención.

La Fig. 1 muestra el diagrama de bloques de un aparato utilizado para aplicar una capa de polímero redox sobre el sustrato de un electrodo conforme al método establecido por la presente invención. El aparato consta de un depósito 1 que contiene un electrolito 2 en el que se sumergen un sustrato conductor 3, un electrodo comparativo 4 (p. ej. un electrodo de cloro-plata) y un contraelectrodo 5. El sustrato 3 está conectado eléctricamente con el polo positivo de una fuente de voltaje 6, mientras que el contraelectrodo 5 está conectado al polo negativo de dicha fuente. Los instrumentos utilizados para medir y monitorizar el voltaje entre el sustrato 3 y el contraelectrodo 5 (un voltímetro 7), el voltaje entre el sustrato 3 y electrodo comparativo 4 (un voltímetro 8), así como la intensidad de la corriente que fluye por el circuito del sustrato 3 (un amperímetro 9) están conectados según se ilustra en el esquema de la Fig. 1.

El electrolito 2 puede prepararse utilizando disolventes orgánicos del tipo acetonitrilo, dimetil cetona, o carbonato de propileno. Para preparar el electrolito 2, deberán añadirse ciertas sustancias a los disolventes mencionados anteriormente. Dichas sustancias deberán tener la capacidad de disolverse en los disolventes mencionados sin que la concentración resultante sea inferior a 0,01 mol/l y disociarse formando iones electroquímicamente inactivos (dentro de un margen de potencial de entre -3,0 V y +1,5 V). Entre tales sustancias se encuentran, por ejemplo, las sales de tetrabutil amonio, tetraetil amonio, tetrametil amonio - percloratos, tetrafluoroboratos, hexafluoro fosfatos y otras sustancias que cumplen los requisitos indicados anteriormente. Además de un disolvente y de iones electroquímicamente inactivos, el electrolito contiene el complejo metálico disuelto [Me(R-Salen)] que se utiliza más adelante para formar una capa de polímero redox en el sustrato 3 del electrodo. La concentración del complejo metálico disuelto puede ser de 5×10^{-5} moles/litro o mayor, hasta un valor máximo de concentración impuesto por el límite de solubilidad del complejo metálico en el disolvente utilizado en el proceso.

La formación de una capa de polímero redox en el sustrato 3 del electrodo se produce bajo las siguientes condiciones: la fuente 6 suministra un voltaje entre el sustrato 3 y el contraelectrodo 5. Durante este proceso, las moléculas del complejo metálico [Me(R-Salen)] presente en el electrolito 2 se oxidan en la superficie del sustrato conductor 3 formando así una capa de polímero redox. Este proceso continúa hasta que se ha terminado de formar una capa de polímero redox del grosor deseado.

El electrodo fabricado conforme al método anteriormente descrito (después de ser sometido a varios procesos tecnológicos complementarios, p. ej. lavado y secado) puede finalmente utilizarse en el diseño de un dispositivo de almacenamiento de energía (p. ej. un condensador).

El sustrato conductor y el electrolito con complejo metálico [Me(R-Salen)] mencionados anteriormente representan los materiales fuente para la fabricación del electrodo. Estos materiales pueden proporcionarse mediante cualquier método apropiado conocido.

Un electrodo con una mayor capacidad de energía específica se consigue en el caso en que durante la formación de la capa de polímero redox, se suministre un voltaje U entre el sustrato 3 y el contraelectrodo 5 utilizando un modo pulsativo durante un cierto período de tiempo Δt a una periodicidad T (véase la Fig. 2).

Las figuras 3(a) y (b) ilustran la formación de una capa de polímero redox bajo una condición en la que se aplica un modo pulsativo de voltaje. Las figuras 3(a) y (b) ilustran el electrodo 11 (que se está fabricando) que incluye el sustrato 12 con la capa de polímero redox 13 formándose en dicho sustrato (esta capa se muestra como fragmentos 14 de polímero redox con aniones 15 (unidos a estos fragmentos) de sal del electrolito 16 en el que se ha colocado sustrato 12). Asimismo, los aniones 17 y cationes 18 de la sal del electrolito, así como las moléculas del complejo metálico 19 (que constituye dicho electrolito) también están ilustrados en las figuras 3(a) y (b).

La difusión de las moléculas del complejo metálico 19 en la zona profunda de la capa de polímero redox 13 en proceso de formación ocurre durante los intervalos existentes entre los pulsos de voltaje (véase la Fig. 3(a)). Además, para aumentar aún más el grosor de la capa 13, el voltaje aplicado después de dichos intervalos corrige los defectos en el interior del volumen de la capa ya formada 13 (véase la Fig. 3(b)). Tales defectos son, por ejemplo, apilamientos individuales; es decir fragmentos de un polímero redox que ha dejado de desarrollarse durante la formación de la capa de polímero redox por distintas razones. Los defectos se corrigen debido a que las moléculas del complejo metálico 19 disponen de tiempo suficiente como para difundirse hasta el punto donde existe un defecto durante los intervalos entre pulsos de voltaje y, una vez alcanzado dicho punto, se oxidan.

Además, cuando se utilizan materiales porosos o fibrosos a modo de sustrato conductor 12 de un electrodo, las moléculas del complejo metálico se difunden en la zona profunda del material del sustrato durante los intervalos existentes entre pulsos de voltaje.

A pesar de que la utilización del modo pulsativo de voltaje aumenta el tiempo total necesario para formar una capa de polímero redox, permite no obstante fabricar electrodos con una capa de polímero redox que proporcionen una mayor capacidad de energía específica. La selección del modo óptimo para formar la capa de polímero redox depende de un número de factores. Por lo tanto, dependiendo del material del sustrato conductor utilizado, la estructura

del sustrato conductor de un electrodo, el complejo metálico, la composición y concentración del electrolito, la temperatura, los parámetros de circulación del electrolito y grosor requerido de la capa de polímero redox que debe formarse, así como el valor del voltaje aplicado, forma de pulso, duración del pulso e intervalo de tiempo entre pulsos (frecuencia de pulsos de voltaje) pueden variar.

La selección de la frecuencia de pulso para los pulsos de voltaje aplicados a un sustrato (es decir, la relación entre el período de repetición de pulsos y la duración del pulso) depende de los factores siguientes:

- El grosor requerido para la capa de polímero redox que ha de formarse en el sustrato (se deberá aumentarse la frecuencia de pulso para producir una capa de polímero redox más gruesa);
- La porosidad de la capa conductora (se aumenta la frecuencia de pulso a medida que el diámetro de los poros disminuye);
- La concentración de monómero en el electrolito - se aumenta la frecuencia de pulso a medida que la concentración disminuye;
- El potencial del sustrato en el que se realiza la formación de la capa de polímero - se aumenta la frecuencia de pulso a medida que el potencial aumenta;
- El uso de circulación del electrolito durante el proceso de formación de la capa de polímero - se aumenta la frecuencia de pulso a medida que disminuye la eficacia de la circulación del electrolito;
- La temperatura del electrolito - se aumenta la frecuencia de pulso a medida que la temperatura disminuye.

Por lo tanto, el modo pulsativo de voltaje resulta útil para la fabricación de electrodos que proporcionen una alta capacidad de energía específica en los siguientes casos: producción de una capa gruesa de polímero redox, poca porosidad del sustrato, baja concentración de monómero en el electrolito, alto valor de potencial en el sustrato, ausencia de circulación y baja temperatura del electrolito.

La duración de los pulsos puede variar en un margen de entre 1 seg. y 30 min. La duración de los intervalos de tiempo existentes entre pulsos puede variar dentro de un margen de entre 10 seg. y 60 min.

Además, todos los parámetros de voltaje pulsativo indicados anteriormente pueden variar conforme a cualquier tendencia para optimizar el proceso de aplicación de la capa de polímero redox. Por ejemplo, los intervalos de tiempo entre pulsos de voltaje al principio del proceso de formación de la capa de polímero redox pueden ser más cortos que aquellos al final de dicho proceso, mientras que la duración de los pulsos de voltaje será más corta al final del proceso y más larga al principio del proceso. El voltaje suministrado puede variar de una manera tal que el potencial en el sustrato cambie según cierto programa. Por ejemplo, según una tendencia lineal dentro de un margen de entre 0 y 1,3 V para el complejo [Ni(Cl-Salen)]; en esas condiciones, la velocidad de variación de un potencial puede oscilar dentro de un margen de entre 0,005 y 1 V/seg. En general, la selección de los parámetros depende de las características de acumulación de energía requeridas para la capa de polímero del sustrato.

Un electrodo fabricado conforme al método descrito puede utilizarse en dispositivos de almacenamiento de energía (por ejemplo, en un condensador electroquímico).

Generalmente, un condensador electroquímico consiste en una carcasa herméticamente sellada rellena de un electrolito, con electrodos positivos y negativos colocados en el interior de dicha carcasa. Dependiendo de las características específicas de diseño del condensador, los electrodos pueden estar separados por un separador de tipo poroso; por ejemplo, por una película microporosa de polipropileno.

El electrolito del condensador puede prepararse utilizando disolventes orgánicos de tipo acetonitrilo, dimetil cetona, o carbonato de propileno. Para preparar un electrolito para el condensador, deberán añadirse ciertas sustancias a los disolventes mencionados. Dichas sustancias deberán tener la capacidad de disolverse en los disolventes mencionados sin que la concentración resultante sea inferior a 0,01 mol/l y disociarse formando iones electroquímicamente inactivos (dentro de un margen de potencial de entre -3,0 V y +1,5 V) de un diámetro no superior a 0,6 nm. Entre tales sustancias se encuentran, por ejemplo, las sales de tetraetil amonio, tetrametil amonio - percloratos, tetrafluoroboratos, hexafluoro fosfatos y otras sustancias que cumplen los requisitos indicados anteriormente.

Los ejemplos ilustrativos de la implementación del método de fabricación de un electrodo son los siguientes:

Ejemplo comparativo nº 1

Se utilizó un disco con una superficie de 38,5 cm² (fabricado utilizando cristal de grafito comercialmente disponible producido en horno de crisol) como sustrato conductor para un electrodo.

El complejo [Ni(Salen)] se utilizó como complejo metálico para formar un polímero redox. Este complejo se sintetizó de la manera siguiente. La síntesis de un complejo de níquel consistió en verter gradualmente la solución

saturada de etanol del ligando SalEnH₂ (producto de Aldrich Co.) en la solución acuosa saturada de sal metálica (Ni (ClO₄)₂·6H₂O (producto de Aldrich Co.)) a una temperatura de 50°C. La mezcla resultante se removió continuamente durante este proceso a temperatura ambiente hasta que se formaron por precipitación los cristales de la solución resultante. A continuación, los precipitados formados se filtraron al vacío.

Se produjo una capa de polímero redox en la superficie del sustrato utilizando el método de polimerización electroquímica en unas condiciones de polarización potencioestática (utilización de un potencial constante) y aplicando un potencial de 1,0 V al sustrato (con respecto a un electrodo comparativo de cloro-plata) durante un período de 21 min. en una solución de acetonitrilo conteniendo 10⁻³ moles/litro de complejo [Ni(Salen)] y 0,1 mol/l de tetrafluoroborato de tetrabutil amonio. El voltaje se aplicó en modo pulsativo: un período de aplicación de voltaje de tres minutos (polarización) seguido de una pausa de tres minutos. El grosor de la capa de polímero fue equivalente a 0,2 μm.

Se efectuaron pruebas tras la fabricación del electrodo. La carga y descarga del electrodo se efectuaron en una solución de acetonitrilo que contenía el electrolito base (0,1 mol/l de tetrafluoroborato de tetrabutil amonio). El modo de carga empleado fue el siguiente: la densidad de corriente para la electrodeposición galvanostática fue de 30 μA/cm²; controlando simultáneamente el potencial del electrodo. Se interrumpió el proceso de carga cuando el valor del potencial del electrodo alcanzó los 1,2 V.

La descarga del electrodo se efectuó en el modo galvanostático con una densidad de corriente equivalente a 10 μA/cm² y controlando simultáneamente el potencial E del electrodo. La curva de descarga del electrodo se muestra en la Fig. 4.

El valor de la energía específica almacenada (calculado a partir de los datos de la Fig. 4) es igual a 290 J/g de polímero.

Ejemplo 2

Con el fin de comparar los parámetros de un electrodo producido siguiendo el modo de voltaje constante con los de un electrodo producido utilizando el modo pulsativo de voltaje, se fabricaron dos electrodos en un sustrato de platino con una superficie de 0,3 cm². En estas condiciones, se realizó la formación de la capa de polímero redox en ambos sustratos utilizando electrolitos similares que contenían una solución de acetonitrilo del complejo fuente [Ni(CH₃O-Salen)] y 0,1 mol/l de tetrafluoroborato de tetrabutil amonio para uno de ellos con un mismo período del tiempo efectivo (10 minutos). Sin embargo, en el primer caso, se utilizó un modo de voltaje constante con un potencial de 1,0 V, mientras que en el segundo caso se utilizó el modo pulsativo de voltaje con los siguientes parámetros: (5 intervalos de polarización, cada uno de ellos de 2 minutos de duración y pausas de 5 minutos de duración). A continuación, los electrodos se colocaron en una solución soportante (0,1 mol/l de tetrafluoroborato de tetrabutil amonio) y se registraron los valores de cronología-voltios-amperios-gramos para determinar la cantidad de electricidad correspondiente a los procesos de oxidación y reducción del polímero. Los valores de cronología-voltios-amperios-gramos de los procesos de carga y descargar (oxidación - reducción) del complejo de polímero poli-[Ni(CH₃O-SalEn)] presente en la solución anteriormente indicada (0,1 mol/l de perclorato de tetrabutil amonio en acetonitrilo), con una frecuencia de escaneo de potenciales equivalente a 50 mV/seg. se muestran en Fig. 5, donde I = la corriente de carga - descarga, E = el potencial del electrodo. Las características anteriormente indicadas del electrodo producido utilizando el modo de polarización continua (curva 1) y del electrodo producido utilizando el modo pulsativo de polarización (curva 2) se muestran en la Fig. 5.

El aumento observado en los valores máximos de cronología-voltios-amperios-gramos en el caso de los electrodos producidos utilizando el modo pulsativo de polarización apunta hacia el hecho de que existe un aumento del 50% en la cantidad de electricidad correspondiente a los procesos de oxidación y reducción del polímero.

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de un electrodo para dispositivos de almacenamiento de energía **caracterizado** por lo siguiente:

la aplicación de un voltaje en modo pulsativo entre un sustrato conductor que hace de ánodo y un contraelectrodo utilizado como cátodo, estando ambos electrodos sumergidos en un electrolito que contiene un disolvente orgánico así como compuestos capaces de disolverse en dicho disolvente, cuya disolución está acompañada de la producción de iones electroquímicamente inactivos en concentraciones no inferiores a 0,01 mol/l dentro de un margen de potencial de entre -3,0 V y +1,5 V, y de un complejo metálico [Me(R-Salen)] en una concentración no inferior a 5×10^{-5} mol/l, en donde:

Me es un metal de transición que ha sufrido por lo menos dos niveles distintos de oxidación,

R es un sustituyente donante de electrones,

Salen es un residuo de bi-(salicilaldehído)-etilenediamina en la base de Schiff y,

el desarrollo de un polímero redox del tipo poli-[Me(R-Salen)] en el sustrato conductor mediante polimerización electroquímica a un voltaje aplicado entre el ánodo y el cátodo.

2. El método de la reivindicación 1, en el que la duración de un pulso de voltaje en modo pulsativo varía entre 1 seg. y 30 min. con una frecuencia de pulso de hasta 3600.

3. El método de la reivindicación 1, en el que el sustrato conductor es un material conductor electroquímicamente inactivo dentro de un margen de potencial de entre -3,0 V y +1,5 V.

4. El método de la reivindicación 3, en el que el sustrato conductor es un material derivado del carbono.

5. El método de la reivindicación 3, en el que el sustrato conductor es un material derivado del carbono con un revestimiento metálico.

6. El método de la reivindicación 3, en el que el sustrato conductor es un metal con un parámetro de superficie específica de alto valor.

7. El método de la reivindicación 3, en el que el sustrato conductor es un polímero eléctricamente conductor en forma de película, estructura porosa, o espuma sólida.

8. El método de la reivindicación 1, en el que el disolvente orgánico incluye acetonitrilo, dimetil cetona, o carbonato de propileno.

9. El método de la reivindicación 1, en el que los compuestos incluyen sales de tetrabutil amonio, tetraetil amonio y tetrametil amonio - percloratos, tetrafluoroboratos, hexafluoro fosfatos.

10. El método de la reivindicación 1, en el que el metal de transición Me se selecciona a partir del grupo que incluye Ni, Pd, Co, Cu, Fe y sus correspondientes combinaciones.

11. El método de la reivindicación 1, en el que el sustituyente donante de electrones R incluye $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$, $\text{HO}-$, $-\text{CH}_3$.

12. El método de la reivindicación 1, en el que el desarrollo del polímero redox en el sustrato ocurre a un potencial de sustrato no superior al potencial de oxidación irreversible del polímero redox.

13. El método de la reivindicación 1, incluyendo de manera adicional la circulación del electrolito mientras que se desarrolla el polímero redox.

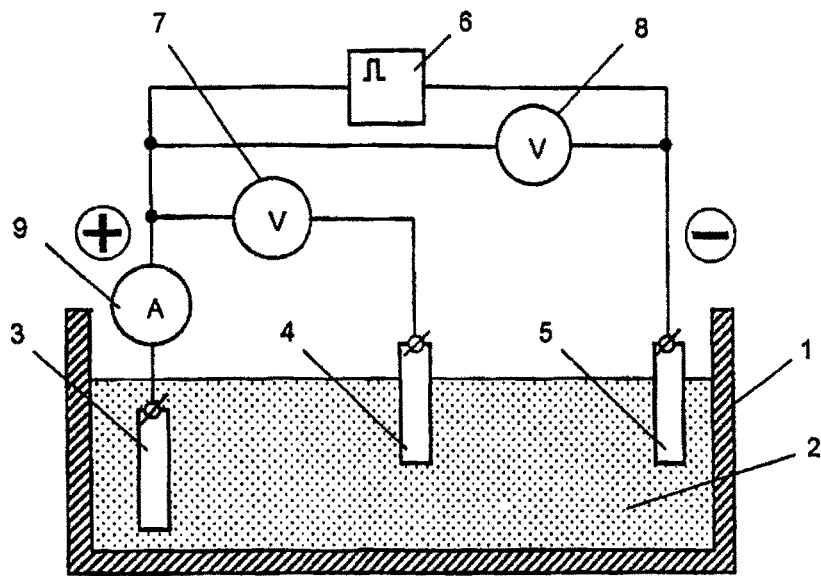


Fig. 1

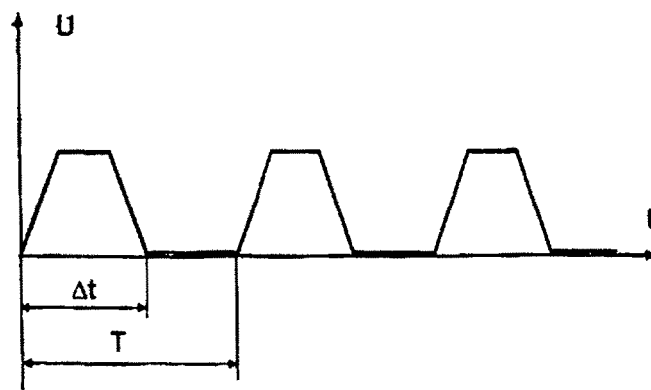
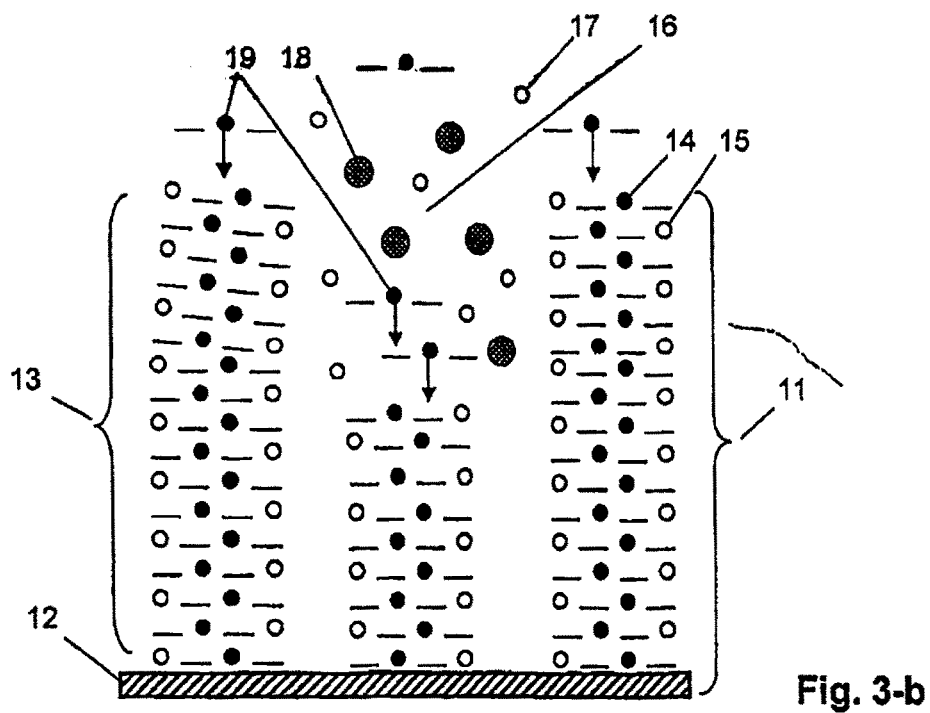
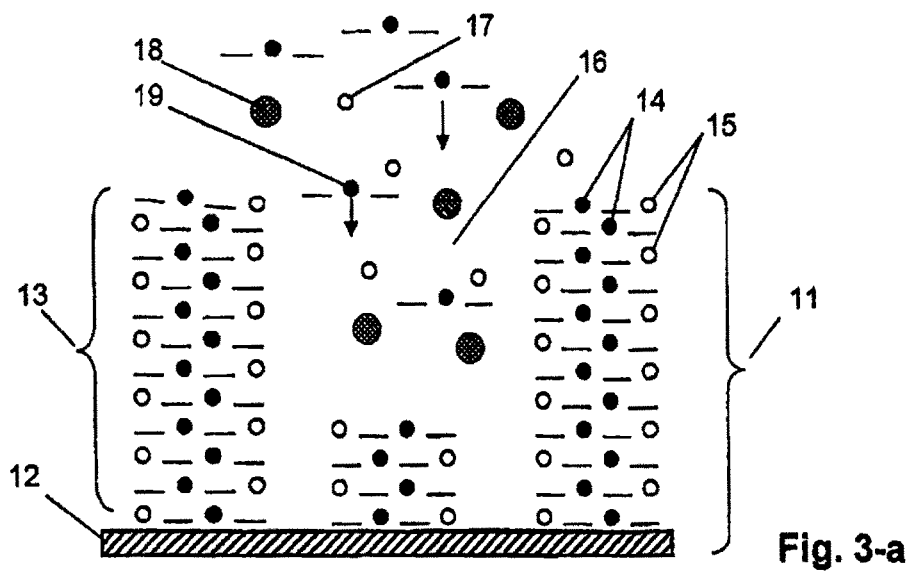


Fig. 2



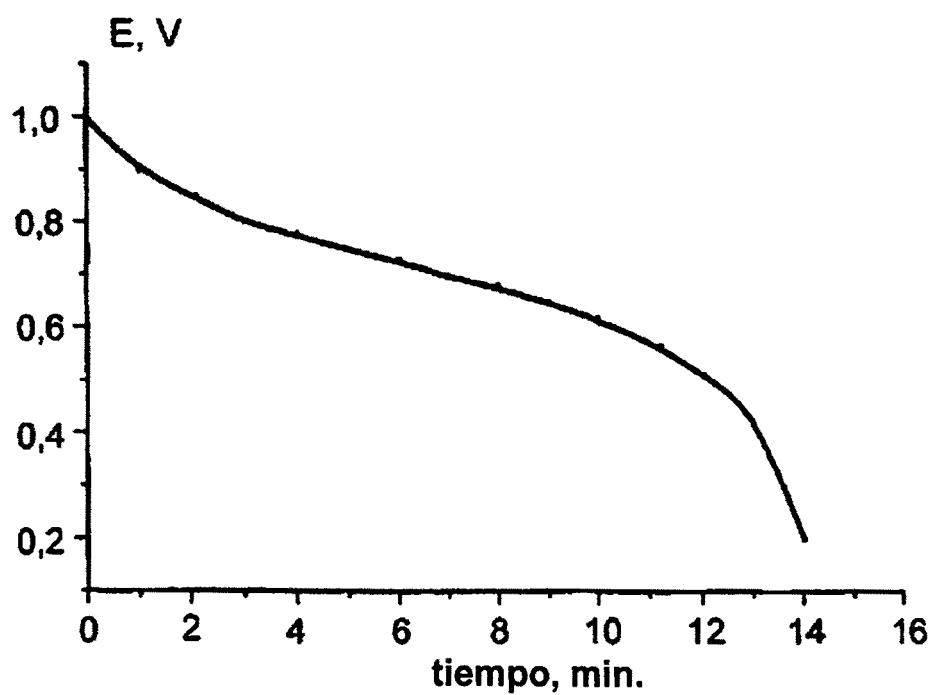


Fig. 4

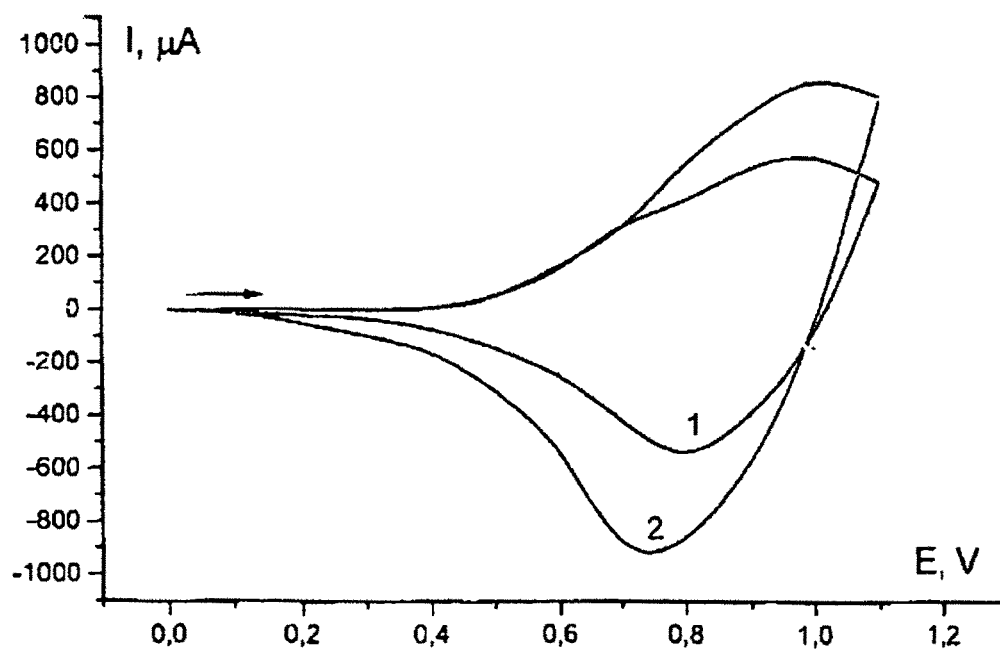


Fig. 5