

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 908 259**

51 Int. Cl.:

D21H 23/00	(2006.01)	H01M 4/62	(2006.01)	H01M 4/36	(2006.01)
D21H 11/00	(2006.01)	H01M 4/13	(2010.01)	H01M 4/505	(2010.01)
H01G 11/24	(2013.01)	H01M 4/38	(2006.01)	H01M 4/525	(2010.01)
H01G 11/36	(2013.01)	H01M 4/66	(2006.01)	H01M 4/58	(2010.01)
H01G 11/38	(2013.01)	H01M 10/052	(2010.01)	H01M 4/131	(2010.01)
H01G 11/50	(2013.01)	H01M 4/134	(2010.01)	H01M 4/1391	(2010.01)
H01G 11/68	(2013.01)	H01M 4/139	(2010.01)	H01M 4/1397	(2010.01)
H01G 11/70	(2013.01)	H01M 4/1395	(2010.01)	H01M 4/136	(2010.01)
H01G 11/86	(2013.01)	H01G 11/28	(2013.01)		
H01M 4/04	(2006.01)	H01G 11/46	(2013.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2017** **PCT/US2017/060277**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.05.2018** **WO18093603**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2017** **E 17872815 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.12.2021** **EP 3541992**

54 Título: **Sistemas y métodos para la fabricación de estructuras definidas por redes de pulpa CNT**

30 Prioridad:

15.11.2016 US 201615351912

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.04.2022

73 Titular/es:

NANOCOMP TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)
57 Daniel Webster Highway
Merrimack, NH 03054, US

72 Inventor/es:

SCHAUER, MARK W.;
ZEIRA, EITAN;
GAILUS, DAVID y
WHITE, BRIAN

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 908 259 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

Sistemas y métodos para la fabricación de estructuras definidas por redes de pulpa CNT

5 CAMPO

[0001] La presente descripción se refiere a composiciones y métodos para fabricar redes de pulpa de nanotubos de carbono (CNT) que contienen CNT que tienen una longitud de más de 1 mm cada una y particularmente a redes de pulpa de CNT que definen estructuras.

10

ANTECEDENTES

[0002] Los dispositivos de almacenamiento de energía recargables (ESD), como las baterías de iones de litio (LiB) y los supercondensadores (SC) se utilizan ampliamente en dispositivos electrónicos. Sin embargo, los ESD son generalmente estructuras rígidas que tienen materiales activos de almacenamiento de energía de espesor y capacidad limitados. Además, los materiales activos en los cátodos de LiB son generalmente óxidos metálicos que tienen poca o ninguna conductividad eléctrica inherente. Para transportar electrones a través del material activo del cátodo, se debe emplear un aditivo conductor. La tecnología actual emplea alguna forma de negro de humo (CB) como aditivo conductor, lo que puede limitar el espesor utilizable de la capa de material activo del cátodo. Las capas de material activo más gruesas, en general, requieren más CB para lograr la conductividad eléctrica necesaria. Sin embargo, si la concentración de CB supera aproximadamente el 5% en peso, el material se vuelve mecánicamente inestable y se agrietará con lodo al secarse. Esto limita el grosor de la capa del cátodo a menos de unas 100 micras, lo que requiere muchas capas para lograr la capacidad necesaria para una batería completa. Cada capa debe tener un separador y un colector de corriente, que pueden ocupar espacio y agregar peso sin contribuir a la capacidad de almacenamiento de energía. Tener capas activas más gruesas reduciría la cantidad de capas en la batería y, por lo tanto, la cantidad de separadores, lo que conduciría a un aumento en la capacidad volumétrica y gravimétrica de la célula de la batería en general.

[0003] Se han utilizado nanotubos de carbono cortos (< 100 micras de longitud) bien separados en forma de polvo como aditivos conductores en cátodos de LiB, y han alcanzado el umbral de percolación para el transporte de electrones en el material activo a una concentración aproximadamente 3 veces menor que el negro de humo. Sin embargo, estos CNT en polvo no impartieron mejoras en la resistencia mecánica.

[0004] El documento US 2014/332731 A1 divulga una composición de material para una capa conductora en un electrodo de batería que comprende; aditivos conductores que comprenden redes tridimensionales de al menos dos materiales carbonosos elegidos de un grupo formado por nanotubos de carbono de primer diámetro, CNT(A), nanotubos de carbono de segundo diámetro CNT(B), grafeno y negro de humo; material de electrodo; dispersante; y aglutinante polimérico.

[0005] El documento US 2007/202403 A1 se refiere a un aglutinante compuesto que contiene nanotubos de carbono y una batería secundaria de litio que los comprende. Más específicamente, el documento se refiere a un aglutinante compuesto que contiene nanotubos de carbono, que es capaz de lograr una carga de alta capacidad y alta velocidad mediante el uso de un nanocompuesto compuesto por nanotubos de carbono, conocido por exhibir una conductividad eléctrica y propiedades mecánicas superiores, y un material foto o termopolimerizable o polímero que tiene propiedades de adhesión, o una mezcla de los mismos, como aglutinante de ánodo; y una batería secundaria de litio que comprende la misma.

45

[0006] PENG C et al. ("Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors", PROGRESS IN NATURAL SCIENCE, SCIENCE PRESS, BEIJING, CN, vol. 18, N° 7, 10 de julio de 2008 (2008-07-10), páginas 777-788, XP022697886, ISSN: 1002-0071, DOI: 10.1016/J.PNSC.2008.03.002) se relaciona con compuestos de nanotubos de carbono y polímeros conductores que se pueden preparar mediante síntesis química, deposición electroquímica en electrodos de nanotubos de carbono preformados o por codeposición electroquímica. Los compuestos combinan la gran pseudocapacitancia de los polímeros conductores con la capacitancia de doble capa de carga/descarga rápida y las excelentes propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono.

[0007] Un dispositivo electrónico comprende según US 2011/256451 A1 una película de nanotubos de carbono que tiene una pluralidad de nanotubos de carbono; un recubrimiento inorgánico sobre la película de nanotubos de carbono; y un electrodo conductor acoplado a la película de nanotubos de carbono para conducir la corriente desde la misma.

RESUMEN

[0008] Según la invención, se proporciona una estructura. La estructura incluye un cuerpo definido por una red de pulpa de nanotubos de carbono (CNT) interconectados que contienen CNT que tienen una longitud de más de 1 mm cada uno, y la pulpa de CNT se proporciona en una cantidad suficiente para permitir el transporte de electrones por toda la estructura. La estructura también incluye un material aglomerante disperso dentro de la red de celulosa CNT. La estructura también incluye un material activo distribuido por todo el cuerpo para el almacenamiento de iones, según la reivindicación independiente 1.

65

[0009] Según la reivindicación independiente 8, se proporciona un método para formar dicha estructura. El método incluye mezclar una pulpa de nanotubos de carbono (CNT) con un aglutinante, un material activo y un solvente para formar una dispersión. El método también incluye aplicar la dispersión a un sustrato. El método también incluye curar la dispersión para formar una estructura que tiene una red de pulpa de CNT que contiene CNT que tienen una longitud de más de 1 mm cada uno formado allí, la pulpa de CNT se proporciona en una cantidad suficiente para permitir el transporte de electrones a través de la estructura a través de la red.

[0010] Según la reivindicación independiente 12, se proporciona un dispositivo de almacenamiento de energía. El dispositivo de almacenamiento de energía incluye una carcasa. El dispositivo de almacenamiento de energía también incluye un primer colector de corriente colocado en la carcasa. El dispositivo de almacenamiento de energía también incluye una primera estructura en comunicación eléctrica con el primer colector de corriente. La primera estructura incluye un primer cuerpo definido por una primera red de pulpa de nanotubos de carbono (CNT) interconectados que contienen CNT que tienen una longitud de más de 1 mm cada uno, la pulpa de CNT se proporciona en una cantidad suficiente para permitir que los electrones transporte a lo largo de la primera estructura. La primera estructura también incluye un primer material aglutinante disperso dentro de la primera red de pulpa CNT. La primera estructura también incluye un primer material activo distribuido por todo el primer cuerpo para el almacenamiento de iones.

[0011] El dispositivo de almacenamiento de energía también incluye un segundo colector de corriente colocado en la carcasa. El dispositivo de almacenamiento de energía también incluye una segunda estructura en comunicación eléctrica con el segundo colector de corriente.

[0012] La segunda estructura incluye un segundo cuerpo definido por una segunda red de pulpa de nanotubos de carbono (CNT) interconectados que contienen CNT que tienen una longitud de más de 1 mm cada uno, proporcionándose la pulpa de CNT en una cantidad suficiente para permitir el transporte de electrones a lo largo de la segunda estructura. La segunda estructura también incluye un segundo material aglutinante disperso dentro de la segunda red de pulpa CNT. La segunda estructura también incluye un segundo material activo distribuido por todo el segundo cuerpo para el almacenamiento de iones. El dispositivo de almacenamiento de energía también incluye un separador interpuesto entre la primera estructura y la segunda estructura para inhibir el contacto eléctrico directo entre las estructuras primera y segunda y para permitir el paso de iones entre las estructuras primera y segunda.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0013] Las formas de realización descritas en la presente se explicarán con más detalle con referencia a los dibujos adjuntos. Los dibujos que se muestran no están necesariamente a escala, sino que generalmente se hace hincapié en ilustrar los principios de las formas de realización descritas en la presente.

FIG. 1 es un diagrama de flujo que ilustra un método para formar una estructura definida por una red de pulpa CNT de acuerdo con varias formas de realización.

FIG. 2 es un diagrama que ilustra un sistema para la recogida directa de redes bien enredadas de material CNT de acuerdo con diversas formas de realización.

FIG. 3 es un diagrama de flujo que ilustra un método para formar una pulpa CNT de acuerdo con varias formas de realización.

FIG. 4 es una imagen microscópica de una parte de una estructura definida por una red de pulpa CNT de acuerdo con varias formas de realización.

FIG. 5 es un diagrama de bloques que ilustra un dispositivo de almacenamiento de energía que incluye estructuras definidas por redes de pulpa CNT de acuerdo con varias formas de realización.

FIG. 6 es un gráfico que ilustra la resistividad de varios compuestos de cátodo de fosfato de litio y hierro de acuerdo con varias formas de realización.

FIG. 7 es un gráfico que ilustra la capacidad de descarga de cátodo de varias composiciones de cátodo de acuerdo con varias formas de realización.

FIG. 8 es un gráfico que ilustra la capacidad de descarga del cátodo de varias cargas y composiciones del cátodo de acuerdo con varias formas de realización.

FIG. 9A es una imagen de un cátodo convencional sometido a flexión.

FIG. 9B es una imagen de una estructura definida por una red de pulpa CNT que experimenta flexión de acuerdo con varias formas de realización.

FIG. 10 es un gráfico que ilustra la capacidad del ánodo de varias composiciones de ánodo de acuerdo con varias formas de realización.

[0014] Aunque los dibujos identificados anteriormente exponen la presente descripción, también se contemplan otras formas de realización, como se indica en la discusión. Esta descripción presenta formas de realización ilustrativas a modo de representación y no de limitación, de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0015] De acuerdo con diversas formas de realización, se proporcionan composiciones y métodos mejorados para fabricar estructuras que tienen redes de pulpa de nanotubos de carbono (CNT) en las mismas. Las composiciones y métodos, de

acuerdo con diversas formas de realización, pueden incluir una estructura que tiene un cuerpo definido por una red de pulpa de CNT, un material activo y un aglutinante que une el material activo y la red de pulpa de CNT. La estructura se puede formar, en algunas formas de realización, curando una dispersión que incluye una pulpa CNT dispersa dentro de un material activo, un solvente y un aglutinante.

[0016] En las formas de realización, las estructuras incorporan una red interconectada formada por una pluralidad de haces de nanotubos de carbono bien enredados que alcanzan un umbral de percolación para el transporte de electrones por todo el material activo a una concentración mucho más baja que la CB o los nanotubos de carbono en polvo. Una red bien entrelazada de pulpa de CNT ramificada, agrupada y bien dispersa que contenga CNT largos (> 1 mm) puede proporcionar la conductividad eléctrica e iónica necesaria para un LiB en una concentración entre 8 y 16 veces menor que el negro de humo, y también proporcionar el soporte mecánico que permite cátodos más gruesos, baterías flexibles y químicas avanzadas de ánodo y cátodo.

[0017] Tal como se usa en el presente documento, el umbral de percolación se refiere a una concentración o porcentaje en peso de aditivo conductor (como negro de humo o pulpa CNT) suficiente para proporcionar conductividad eléctrica y térmica en toda la estructura. Es decir, por encima del umbral de percolación, los aditivos conductores están suficientemente conectados para proporcionar conductividad eléctrica y/o térmica en toda la estructura. En el caso de la conductividad eléctrica, los aditivos conductores interconectados permiten el transporte de electrones por todo el material activo. Por el contrario, por debajo del umbral de percolación, la conectividad de largo alcance entre los aditivos conductores interconectados es insuficiente para proporcionar conductividad en toda la estructura y, por lo tanto, el transporte de electrones, si lo hay, está limitado a una pequeña porción localizada del material activo.

[0018] La red bien entrelazada descrita en la presente divulgación también imparte una resistencia mecánica mejorada para permitir cátodos más gruesos, adiciones de silicio a nanoescala en los ánodos y flexibilidad de la estructura. En algunas formas de realización, las estructuras pueden incluir uno o más de un cátodo, un ánodo o un electrodo de un dispositivo de almacenamiento de energía ESD, como una batería o un condensador.

[0019] Con referencia ahora a la FIG. 1, se proporciona un método 200 para formar una estructura de acuerdo con varias formas de realización. El método 200 incluye un paso de mezclar 201 una pulpa de nanotubos de carbono (CNT) con un aglutinante, un material activo y un solvente para formar una dispersión. El método 200 incluye además un paso de aplicar 203 la dispersión a un sustrato. El método 200 incluye además un paso de curar 205 la dispersión para formar una estructura que tiene una red de pulpa de CNT formada en ella, teniendo la red de pulpa de CNT una conectividad de largo alcance que excede un umbral de percolación de la estructura.

[0020] El paso de mezclar 201 puede incluir, por ejemplo, mezclar una pulpa CNT, un aglutinante, un material activo y un solvente usando un mezclador de alto cizallamiento como, por ejemplo, un mezclador de laboratorio centrífugo asimétrico dual Flacktek®. En algunas formas de realización, el paso de mezclar 201 puede implicar un solo paso. En algunas formas de realización, el paso de mezclar 201 puede incluir dos pasos. Por ejemplo, de acuerdo con varias formas de realización, el paso de mezclar 201 se puede realizar mezclando inicialmente la pulpa CNT con el aglutinante y el solvente para formar la dispersión y luego agregando el material activo y/o solvente adicional a la dispersión y mezclando nuevamente. En algunas formas de realización, la mezcla inicial de la pulpa de CNT con el aglutinante y el solvente se puede realizar operando el mezclador de alto cizallamiento a cualquier velocidad apropiada durante un período de tiempo requerido para lograr una distribución sustancialmente uniforme de la pulpa de CNT y el aglutinante en toda la dispersión. La dispersión de pulpa CNT, aglutinante y disolvente se puede preparar con cualquier viscosidad adecuada, incluida, por ejemplo, cualquier viscosidad de 3.000 centipoises o superior. En algunas formas de realización, esta dispersión puede exhibir una viscosidad muy alta, por ejemplo, de alrededor de 20.000 a alrededor de 250.000 centipoise para lograr una buena dispersión. Tal alta viscosidad puede evitar la formación de grumos de la pulpa CNT dentro de la dispersión durante el almacenamiento prolongado antes del curado. Por lo tanto, en algunas formas de realización, las dispersiones formadas a partir de la pulpa CNT, el aglutinante y el solvente y que tienen una viscosidad tan alta se pueden combinar en un momento posterior (p. ej., después del almacenamiento y/o envío en almacén) con el material activo y el solvente, y mezclado para completar la dispersión.

[0021] En algunas formas de realización, cuando se agrega y se mezcla el material activo, la dispersión se puede diluir para producir una dispersión de viscosidad adecuada para aplicar (203) y curar (205). En algunas formas de realización, para promover la formación de la red de pulpa de CNT y proporcionar una consistencia aguas abajo adecuada para aplicar y curar para formar la estructura (p. ej., como en los pasos de aplicar 203 y curar 205), la dispersión se puede diluir a una dispersión que tiene una viscosidad de, por ejemplo, alrededor de 3.000 a alrededor de 6.000 centipoises para aplicar y curar. En algunas formas de realización, para preservar la distribución sustancialmente uniforme de pulpa CNT y para preservar y promover la formación de redes bien entrelazadas, la dispersión altamente viscosa se puede diluir en serie hasta la viscosidad deseada. Es decir, en algunas formas de realización, una porción de la cantidad total de solvente requerida para lograr la viscosidad deseada (por ejemplo, entre 3000 y 6000 centipoises) se puede agregar y mezclar con el material activo, luego se puede agregar y mezclar una porción adicional del solvente. Este proceso se puede repetir hasta que se logre la viscosidad deseada y, por lo tanto, la dispersión deseada.

[0022] En algunas formas de realización, la pulpa de CNT puede incluir CNT. En la actualidad, existen múltiples procesos y variaciones de los mismos para el cultivo de nanotubos y la formación de hilos, láminas o estructuras de cable hechas

a partir de estos nanotubos para que actúen como material de partida para la pulpa. Estos incluyen: (1) Deposición de vapor químico (CVD), un proceso común que puede ocurrir cerca del ambiente o a altas presiones, y a temperaturas superiores a aproximadamente 400°C, (2) Descarga de arco, un proceso de alta temperatura que puede dar lugar a tubos que tienen un alto grado de perfección, y (3) ablación con láser.

[0023] En algunas formas de realización, se puede usar un proceso de CVD o un procedimiento de pirólisis en fase gaseosa similar conocido en la industria para generar las nanoestructuras apropiadas, incluidos los nanotubos de carbono. Las temperaturas de crecimiento para un proceso de CVD pueden ser comparativamente bajas, por ejemplo, desde aproximadamente 400 °C hasta aproximadamente 1350 °C. Los nanotubos de carbono (CNT), tanto de pared simple (SWNT) como de pared múltiple (MWNT), pueden crecer, en algunas formas de realización, exponiendo partículas de catalizador a escala nanométrica en presencia de gases reactivos que contienen carbono (es decir, fuente de carbono gaseoso). En particular, las partículas de catalizador a escala nanométrica pueden introducirse en los gases reactivos que contienen carbono, ya sea mediante la adición de partículas existentes o mediante la síntesis in situ de las partículas a partir de un precursor metal-orgánico, o incluso catalizadores no metálicos. Aunque tanto SWNT como MWNT pueden crecer, en ciertos casos, SWNT puede seleccionarse debido a su tasa de crecimiento relativamente más alta y su tendencia a formar estructuras similares a cuerdas, que pueden ofrecer ventajas en el manejo, la conductividad térmica, las propiedades electrónicas y la resistencia.

[0024] La resistencia de los nanotubos de carbono individuales generados en relación con la presente invención puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 30 GPa o más. La fuerza, como cabe señalar, es sensible a los defectos. Sin embargo, el módulo de elasticidad de los nanotubos de carbono fabricados en la presente invención puede no ser sensible a los defectos y puede variar entre aproximadamente 1 y aproximadamente 1,2 TPa. Además, la deformación hasta el fallo de estos nanotubos, que generalmente puede ser un parámetro sensible a la estructura, puede oscilar entre aproximadamente el 10 % y un máximo de aproximadamente el 25 % en la presente invención.

[0025] Además, los nanotubos de la presente invención se pueden proporcionar con un diámetro relativamente pequeño. En una forma de realización de la presente invención, los nanotubos fabricados en la presente invención se pueden proporcionar con un diámetro en un intervalo de menos de 1 nm a aproximadamente 30 nm. Debe apreciarse que los nanotubos de carbono fabricados de acuerdo con una forma de realización de la presente invención pueden extenderse en longitud (es decir, tubos largos) en comparación con los nanotubos de carbono disponibles comercialmente. En las formas de realización de la presente invención, los nanotubos fabricados en la presente invención tienen una longitud del orden de los milímetros (mm).

[0026] Cabe señalar que, aunque a lo largo de la solicitud se hace referencia a nanotubos sintetizados a partir de carbono, en la síntesis de nanotubos en relación con la presente invención. Por ejemplo, debe entenderse que los nanotubos de nitruro de boro también pueden crecer, pero con diferentes precursores químicos. Además, cabe señalar que también se puede utilizar boro y/o nitrógeno para reducir la resistividad en nanotubos de carbono individuales. Además, también se pueden usar otros métodos, como plasma CVD o similares, para fabricar los nanotubos de la presente invención.

[0027] En algunas formas de realización, la pulpa CNT puede incluir, por ejemplo, pulpa CNT formada como se describe con mayor detalle a continuación con referencia a la FIG. 3. En algunas formas de realización, la pulpa de CNT puede ser cualquier pulpa de CNT capaz de formar una red de pulpa de CNT tridimensional para proporcionar una ayuda conductora que tenga conectividad eléctrica de largo alcance en toda la estructura (es decir, que exceda un umbral de percolación de la estructura) mientras se mejora las propiedades mecánicas y la estabilidad de la estructura. En general, la pulpa de CNT se puede fabricar a partir de cualquier hoja de CNT, tira de CNT, cinta de CNT, CNT recolectados a granel, hilos de CNT, cualquier otro material de CNT bien entrelazado adecuado o combinaciones de los mismos.

[0028] En algunas formas de realización, el material CNT, de acuerdo con diversas formas de realización, se puede producir mediante deposición de vapor químico de catalizador flotante (FC-CVD) como se describe en la patente de EE. UU. Nº 8.999.285. El método FC-CVD de producción de CNT puede generar nanotubos muy largos (> 100 micrones) que se enredan bien mientras se encuentran en la fase gaseosa mientras se crean. A medida que el material CNT sale de la zona caliente del horno, los nanotubos se enredan, agrupan y se unen en una red extendida de paquetes interconectados y ramificados que no se puede obtener mediante otros procesos de producción de CNT. En algunas formas de realización, la red extendida de CNT interconectados producidos por FC-CVD se conserva a través del proceso de reducción a pulpa, mejorando así las propiedades eléctricas y mecánicas en comparación con el negro de humo y el polvo de CNT convencionales.

[0029] En algunas formas de realización, con referencia ahora a la FIG. 2, el material CNT se puede recolectar del reactor FV-CVD mediante un sistema de recolección 2000. El sistema 2000, en algunas formas de realización, se puede acoplar a una cámara de síntesis 2001. La cámara de síntesis 2001, en general, incluye un extremo de entrada 2001a, en el que pueden suministrarse los gases de reacción, una zona caliente 2002, donde puede producirse la síntesis de nanotubos de longitud extendida, y un extremo de salida 2001b desde el que pueden salir y recogerse los productos de la reacción, a saber, los nanotubos de longitud extendida y los gases de escape. En algunas formas de realización, la cámara de síntesis 2001 puede incluir un tubo de cuarzo 2003, que se extiende a través de la zona caliente 2002. Aunque se ilustra en general en la FIG. 2, debe apreciarse que pueden emplearse otras configuraciones en el diseño de la cámara de síntesis 2001.

[0030] El sistema 2000, en algunas formas de realización, incluye una carcasa 2005. La carcasa 2005, como se ilustra en la FIG. 2, puede ser sustancialmente hermética para minimizar la liberación de partículas suspendidas en el aire potencialmente peligrosas desde el interior de la cámara de síntesis 2001 al medio ambiente, y para evitar que el oxígeno entre en el sistema 2000 y llegue a la cámara de síntesis 2001. En particular, la presencia de oxígeno dentro la cámara de síntesis 2001 puede afectar la integridad y comprometer la producción de los nanotubos.

[0031] El sistema 2000 también puede incluir una entrada 2005a de la carcasa 2005 para acoplarse al extremo de salida 2001b de la cámara de síntesis 2001 de manera sustancialmente hermética. En algunas formas de realización, a medida que el material CNT sale de la cámara de síntesis 2001, los nanotubos se enredan, agrupan y de otro modo se unen en una red extendida de paquetes interconectados y ramificados. En algunas formas de realización, estas redes extendidas tienden a formar un "calcetín" de CNT hueco de forma similar a una manga de viento inflada por la brisa. Por lo tanto, los CNT se pueden recolectar dentro de la carcasa 2005 desde la cámara de síntesis 2001 colocando el calcetín de CNT 2007 en un disco de malla giratorio 2009 (por ejemplo, mediante succión al vacío en la parte posterior del disco 2007) y retirando los CNT del disco giratorio 2009 por un bisturí o cuchilla "doctor" 2011, como se muestra en la FIG. 2. En particular, a medida que el calcetín CNT 2007 se coloca sobre el disco de malla giratorio 2009, el material CNT forma una película en el disco 2009, que luego la cuchilla 2011 raspa y corta a medida que se estira una nueva porción del calcetín CNT 2007. en el disco 2009. El material CNT puede caer o transportarse de otro modo a un contenedor de recogida 2015 u otro receptáculo de recogida para su posterior reducción a pulpa.

[0032] En algunas formas de realización, la succión de vacío se puede proporcionar como una parte de al menos un escape de gas 2013 a través del cual los gases y el calor pueden salir de la carcasa 2005. El gas que sale del escape 2013, en una forma de realización, puede pasar a través un líquido, como agua, o un filtro para recolectar nanomateriales que no se acumulan aguas arriba del escape 2007. Además, el gas de escape puede tratarse con una llama para desenergizar varios componentes del gas de escape, por ejemplo, reactivo el hidrógeno puede oxidarse para formar agua.

[0033] Aunque se describió anteriormente con referencia a un sistema de recolección 2000 que tiene un mecanismo de recolección de disco giratorio 2009, será evidente en vista de esta descripción que, en algunas formas de realización, cualquier técnica para recolectar y eliminar el material CNT del entorno FC-CVD sin destruir la red bien enredada de CNT se puede utilizar de acuerdo con varias formas de realización. Por ejemplo, la recolección del material de CNT producido por FC-CVD, en algunas formas de realización, se puede realizar mediante la formación de hilos o estopas de CNT (p. ej., retorciendo juntas las CNT recolectadas) y/o láminas de CNT como se describe en la Patente de EE. UU. N° 7.993.620 y Patente de EE. UU. N° 8.722.171.

[0034] En algunas formas de realización, el material CNT puede incluir inicialmente hierro u otras inclusiones. En algunas formas de realización, dichas inclusiones no son deseadas y pueden eliminarse, preferiblemente antes de la reducción a pulpa. Por ejemplo, las inclusiones de hierro, en algunas formas de realización, se pueden eliminar del material CNT calentando el material CNT a alta temperatura (p. ej., aproximadamente 1800 °C) en una atmósfera inerte o reductora. A tales temperaturas, el hierro se puede destilar del material CNT y volver a solidificarse en una superficie más fría. En algunas formas de realización, dicha eliminación de inclusiones se puede realizar, por ejemplo, en un reactor CVD tal como un reactor FV-CVD descrito anteriormente, o cualquier reactor CVD descrito, por ejemplo, en las Patentes de EE. UU. N°s 8.999.285 y 7.993.620.

[0035] En algunas formas de realización, las inclusiones tales como, por ejemplo, las inclusiones de hierro, pueden eliminarse calentando el material CNT a aproximadamente 500 °C en aire y tratarse. En algunas formas de realización, por ejemplo, el material CNT se puede calentar a 500 °C en el aire durante aproximadamente dos horas y luego tratarse con ácido muriático para eliminar las inclusiones de hierro.

[0036] En algunas formas de realización, la pulpa de CNT se puede formar a partir de cualquier material de CNT adecuado, como, por ejemplo, cualquier hoja de CNT, tira de CNT, cinta de CNT, CNT recolectados a granel, hilos de CNT, cualquier material de CNT descrito anteriormente en este documento, cualquier otro material CNT bien entrelazado adecuado, o combinaciones de los mismos. Con referencia ahora a la FIG. 3, se proporciona un método 1100 para formar una pulpa CNT de acuerdo con varias formas de realización. El método 1100 incluye un paso de reducción a pulpa 1101 mediante una máquina de reducción a pulpa, uno o más de una hoja de CNT, una tira de CNT, una cinta de CNT, CNT recolectados a granel, un hilo de CNT, cualquier material de CNT bien entrelazado o combinaciones de los mismos para formar una pulpa CNT. El método también incluye un paso de moler 1103 en un primer molinillo, al menos una porción de la pulpa CNT. El método también incluye una etapa de disgregación 1105, en un segundo molino, la pulpa CNT.

[0037] La etapa de reducción a pulpa 1101, de acuerdo con diversas formas de realización, se puede realizar colocando una tira o lámina o material CNT recogido directamente en una máquina de reducción a pulpa y reduciendo a pulpa el material para formar una pulpa CNT. La máquina de reducción a pulpa, de acuerdo con diversas formas de realización, puede incluir, por ejemplo, un batidor Hollander, un refinador cónico, un molino de sellos o cualquier otro dispositivo mecánico adecuado de reducción a pulpa, o combinaciones de los mismos.

[0038] De acuerdo con varias formas de realización, la pulpa CNT se puede probar para confirmar el tamaño de las partículas de pulpa y luego un usuario puede determinar si continuar o no con la pulpa. En algunas formas de realización, la pulpa de CNT se puede preparar para la molienda (p. ej., como en el paso de molienda 1103) deshidratando la pulpa

de CNT para formar, por ejemplo, una torta de prensa de CNT.

[0039] La pulpa CNT, en algunas formas de realización, puede luego secarse para procesamiento adicional. El secado se puede realizar, por ejemplo, mediante secado al aire, secado en horno, secado en horno al vacío o mediante cualquier otro proceso de secado adecuado. En algunas formas de realización, las partículas de pulpa CNT se pueden secar en un horno a una temperatura de alrededor de 90 °C a alrededor de 110 °C durante alrededor de 4 a alrededor de 12 horas.

[0040] La etapa de trituración 1103, de acuerdo con diversas formas de realización, se puede realizar utilizando un triturador para romper la pulpa de CNT en partículas de pulpa de CNT. En algunas formas de realización, el triturador no cambia el tamaño de partícula de la pulpa de CNT, que rompe trozos más grandes de pulpa de CNT en partículas constituyentes de pulpa de CNT para el secado posterior. En algunas formas de realización, el molinillo puede incluir, por ejemplo, un molinillo de café, un molino de rebabas industrial, combinaciones de los mismos o cualquier otro dispositivo de molido adecuado.

[0041] En algunas formas de realización, la pulpa CNT se puede modificar y/o recubrir químicamente para mejorar la conductividad iónica de la pulpa CNT. Dichas modificaciones químicas pueden incluir, por ejemplo, polisilazanos, poliureasilazano, polímeros conductores, poliamina, politiofeno, infiltración con poliamidas, modificación química para introducir funcionalidades carboxilato o amina, cualquier modificación adecuada para mejorar la conductividad iónica o combinaciones de las mismas. En algunas formas de realización, la modificación química y/o el recubrimiento se pueden realizar después del paso de trituración 1103 pero antes del paso de desagregación 1105. Sin embargo, será evidente en vista de esta descripción que la modificación química y/o el recubrimiento se pueden realizar en cualquier momento incluyendo, por ejemplo, antes de la reducción a pulpa 1101, después de la reducción a pulpa 1101 pero antes de la trituración 1103, después de la trituración 1103 pero antes de la desagregación 1105, después de la desagregación 1105, o combinaciones de los mismos. Además, será evidente a la vista de esta descripción que, en algunas formas de realización, la modificación química y/o el recubrimiento se pueden realizar en etapas en diferentes puntos a lo largo del proceso de fabricación de pulpa y/o que se pueden aplicar múltiples modificaciones y/o recubrimientos.

[0042] El paso de desagregar 1105, en un segundo molinillo, la pulpa de CNT se puede realizar agregando la pulpa de CNT seca al segundo molinillo (por ejemplo, un molinillo de café, un molino de rebabas industrial, combinaciones de los mismos, o cualquier otro dispositivo de molinillo adecuado). El paso de desagregar 1105, en algunas formas de realización, también incluye moler la pulpa de CNT seca para romper los grumos o aglomerados restantes, aumentando así el volumen de la pulpa de CNT para formar la pulpa de CNT. En algunas formas de realización, la etapa de desagregación 1105 puede producir una pulpa de CNT que tiene de 5 a 15 veces el volumen de la pulpa de CNT molida producida en la etapa de molienda 1103 (es decir, la pulpa de CNT molida es de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 veces más densa que la pulpa CNT desagregada). El paso de desagregar 1105 la pulpa de CNT proporciona ventajosamente un área de superficie mayor y una mejor dispersión de la pulpa de CNT. Al reducir o eliminar las aglomeraciones, se mejora la dispersión de la pulpa de CNT y se reduce el riesgo de aglomeración durante la formación de la red de pulpa de CNT. Por el contrario, si la pulpa CNT no está bien dispersa, los nanotubos se aglomerarán y se requerirá más material para interconectar las partículas de material activo, reduciendo así la cantidad de material activo y reduciendo así el rendimiento de la estructura.

[0043] Haciendo referencia de nuevo a la FIG. 1, en algunas formas de realización, el aglutinante puede incluir, por ejemplo, uno o más de fluoruro de polivinilideno (PVDF), carboximetilcelulosa (CMC), caucho de estireno butadieno (SBR) o combinaciones de los mismos. Más generalmente, el aglutinante puede ser cualquier material adecuado para unir la pulpa CNT al material activo en la estructura curada.

[0044] En algunas formas de realización, el disolvente puede incluir, por ejemplo, uno o más de n-metil-2-pirrolidona (NMP), carbonato de propileno, agua, etanol, ciclohexilpirrolidona (CHP), 1-bencil-2-pirrolidinona (NBenP), anilina, acetonitrilo, dimetilformamida, diclorometano o combinaciones de los mismos (p. ej., un disolvente que es una solución de agua y entre un 5 % y un 10 % de etanol). El disolvente, en algunas formas de realización, también puede incluir un tampón de pH para una conductividad iónica y una microestructura óptimas en ánodos fabricados a partir de dispersiones acuosas. Más generalmente, el solvente puede incluir cualquier fluido adecuado para dispersar un aglutinante, pulpa CNT y material activo en el mismo.

[0045] La dispersión, de acuerdo con diversas formas de realización, puede incluir cualquier mezcla fluida de pulpa CNT, material aglutinante y disolvente. En algunas formas de realización, la dispersión puede incluir de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 2 % de pulpa CNT y de aproximadamente 0,4 % a aproximadamente 15 % de material aglutinante disperso en el disolvente. Por ejemplo, en algunas formas de realización, la dispersión puede incluir aproximadamente 0,8 % de pulpa CNT y aproximadamente 4,8 % de aglutinante dispersos en disolvente NMP. En algunas formas de realización, la dispersión puede incluir aproximadamente 1,0 % de pulpa CNT y aproximadamente 4,5 % de aglutinante dispersos en una solución de disolvente de 5 % de etanol y agua.

[0046] El paso de combinar 203 puede incluir, por ejemplo, combinar un material activo y un solvente adicional con la dispersión para formar otra dispersión. El material activo, de acuerdo con varias formas de realización, puede incluir el uso del mezclador de alto cizallamiento (o un mezclador adicional de alto cizallamiento) para combinar el solvente adicional y el material activo con la dispersión. De acuerdo con diversas formas de realización, la etapa de combinación

se puede realizar haciendo funcionar el mezclador de alto cizallamiento a cualquier velocidad apropiada durante el período de tiempo necesario para lograr una combinación sustancialmente uniforme del material activo con la dispersión en el disolvente. En algunas formas de realización, las partículas de pulpa de CNT pueden unirse y entrelazarse con el material activo (p. ej., como se muestra en la FIG. 3 y se describe con mayor detalle a continuación), formando así parcialmente la red tridimensional de pulpa de CNT.

[0047] En algunas formas de realización, el material activo puede incluir, por ejemplo, uno o más de fosfato de hierro y litio (LFP), óxidos de cobalto de manganeso de níquel (NMC), óxido de cobalto de litio (LCO), óxido de manganeso de litio (LMO), silicio de nanoescala, grafito o combinaciones de los mismos. Más generalmente, el material activo puede ser cualquier material adecuado para mantener una carga positiva o negativa para almacenar energía eléctrica.

[0048] En algunas formas de realización, la dispersión puede incluir de 0,1 % a 2 % de pulpa CNT, de 1 % a 5 % de material aglutinante y de 10 % a 50 % de material activo disperso en el disolvente. Por ejemplo, en algunas formas de realización, la dispersión puede incluir aproximadamente 0,25 % de pulpa CNT, aproximadamente 1,0 % de aglutinante y aproximadamente 50 % de material activo disperso en disolvente NMP. En otra forma de realización, la dispersión puede incluir aproximadamente 0,5 % de pulpa CNT, aproximadamente 2,2 % de aglutinante, aproximadamente 50 % de material activo, aproximadamente 5 % de etanol en agua tamponada a aproximadamente pH=3.

[0049] El paso de aplicar 203 la dispersión a un sustrato se puede realizar, por ejemplo, usando una o más cuchillas rascadoras, cuchillas, paletas, dispensadores o combinaciones de los mismos. Más generalmente, la etapa de aplicación se puede realizar utilizando cualquier dispositivo o sistema adecuado capaz de distribuir la dispersión sobre un sustrato.

[0050] El sustrato, de acuerdo con diversas formas de realización, puede incluir cualquier material que tenga una superficie y sea químicamente compatible con la dispersión. En algunas formas de realización, por ejemplo, uno o más de los sustratos pueden incluir un colector de corriente, un colector de cátodo, un colector de ánodo, una lámina o placa de aluminio, una lámina o placa de cobre, una lámina o placa de acero inoxidable, alambre o lámina de cualquier otro metal adecuado, material de carbono en forma de lámina, cinta, hilo, alambre, grafeno, grafito o cualquier combinación de CNT. En algunas formas de realización, el sustrato puede incluir en su lugar una lámina de teflón u otra sobre la que se puede curar la dispersión y luego eliminarla. Por ejemplo, en algunas formas de realización, un colector de ánodo o cátodo puede integrarse con la estructura de ánodo o cátodo y, por lo tanto, la estructura de ánodo o cátodo puede curarse en el teflón u otra lámina removible y luego retirarse para su posterior procesamiento y uso.

[0051] El paso de curar 205 la dispersión para formar una estructura que tiene una red de pulpa CNT formada en ella se puede realizar, de acuerdo con diversas formas de realización, mediante uno o más de secado al aire o calentamiento de la dispersión. En algunas formas de realización, la dispersión se seca al aire a 165 °C durante dos horas.

[0052] De acuerdo con varias formas de realización, una vez curada, la estructura puede incluir un cuerpo definido por la red de pulpa de CNT, que puede extenderse tridimensionalmente por todo el material activo, y el material aglutinante que une la red de pulpa de CNT con el material activo. Por ejemplo, con referencia ahora a la FIG. 4, se proporciona una imagen de microscopía electrónica de barrido de una estructura 300, de acuerdo con diversas formas de realización, que comprende una red 301 de pulpa y aglutinante de CNT, que une el material activo 303 a la red de pulpa 301 y aglutinante de CNT 301.

[0053] Se puede formar, por ejemplo, a partir de pulpa CNT producida como se describe con mayor detalle con referencia a la FIG. 3. En general, la pulpa de CNT puede ser cualquier pulpa de CNT capaz de formar una red de pulpa de CNT tridimensional 301 para proporcionar una ayuda conductora que tenga conectividad eléctrica de largo alcance en toda la estructura (es decir, que exceda un umbral de percolación de la estructura) mientras mejora las propiedades mecánicas y estabilidad de la estructura.

[0054] La estructura 300 representada en la imagen de la FIG. 4 incluye una composición particular, en peso, de aproximadamente 0,5 % de pulpa CNT y aproximadamente 3 % de aglutinante de PVDF en material activo de NMC, pero las estructuras de acuerdo con diversas formas de realización no se limitan a esta composición. Por ejemplo, cualquiera de las estructuras descritas en el presente documento se puede utilizar de acuerdo con diversas formas de realización. Además, será evidente a la vista de esta divulgación que cualquier composición que tenga cualquier combinación de materiales, cualquier proporción de materiales y/o cualquier ancho, alto, grosor o forma puede usarse de acuerdo con varias formas de realización siempre que la red de pulpa CNT 301 está presente en una cantidad suficiente para exceder un umbral de percolación (p. ej., aproximadamente 0,5 % de pulpa CNT) de la estructura 300 y proporciona propiedades mejoradas del material a la estructura 300.

[0055] Con referencia ahora a la FIG. 5, un dispositivo de almacenamiento de energía (ESD) 100, de acuerdo con varias formas de realización, incluye un primer colector de corriente 102 asociado con una primera capa activa 101 y un segundo colector de corriente 104 asociado con una segunda capa activa 103, y un separador 105 interpuesto entre ellos.

[0056] Los colectores de corriente primero y segundo 102, 104, de acuerdo con diversas formas de realización, pueden incluir lámina de aluminio, lámina de cobre, lámina de acero inoxidable, alambre o lámina de cualquier otro metal adecuado, material de carbono en forma de lámina de CNT, cinta, hilo, alambre, grafeno, grafito o cualquier combinación

de los mismos. En algunas formas de realización, es posible que no se requiera un colector de corriente claramente separado y, en cambio, uno o ambos colectores de corriente primero y segundo 102, 104 pueden integrarse en la primera o segunda capa activa 101, 103.

- 5 **[0057]** En algunas formas de realización, la primera capa activa 101 se puede asociar con el colector de corriente 102. La primera capa activa 101 puede incluir, por ejemplo, un material activo, un aglutinante y una red CNT. En algunas formas de realización, la primera capa activa también puede incluir uno o más materiales que mejoran el rendimiento. Los materiales que mejoran el rendimiento, en algunas formas de realización, pueden incluir, entre otros, negro de humo, grafito, grafeno, polímeros, nanotubos en polvo o cualquier combinación de los mismos. En algunas formas de realización,
- 10 la primera capa activa 101 puede ser un cátodo de batería, y el material activo puede incluir, entre otros, fosfato de litio y hierro (LFP), óxido de litio y cobalto (LCO), óxidos de níquel, manganeso y cobalto (NMC), azufre, azufre encapsulado, polímeros, cualquier otro material que pueda almacenar iones de transporte de carga, o combinaciones de los mismos.
- 15 **[0058]** En algunas formas de realización, la primera capa activa 101 puede ser un electrodo en un supercondensador o pseudocondensador, y el material activo puede incluir material poroso eléctricamente conductor, por ejemplo, grafito, grafeno, fibras de carbono, nanotubos de carbono o cualquier combinación de los mismos, así como materiales que muestren un comportamiento redox, como óxidos de metales de transición que pueden incluir, entre otros, óxido de rutenio, óxido de iridio u óxido de manganeso, o combinaciones de los mismos.
- 20 **[0059]** En algunas formas de realización, el aglutinante puede incluir, entre otros, fluoruro de polivinilideno (PVDF), caucho de estireno butadieno (SBR), carboximetilcelulosa (CMC) u otros polímeros solubles o dispersables adecuados, o combinaciones de los mismos.
- 25 **[0060]** En algunas formas de realización, el separador 105 puede evitar o inhibir el contacto eléctrico directo entre los dos colectores de corriente 102, 104, pero puede permitir el paso de iones apropiados. El separador, en algunas formas de realización, puede incluir, entre otros, polietileno poroso (PE) y polipropileno poroso (PP), nailon, fibra de vidrio, nanotubos de nitrato de boro o combinaciones de los mismos.
- 30 **[0061]** En algunas formas de realización, la segunda capa activa 103 se puede asociar con el segundo colector de corriente 104. La segunda capa activa 103 puede incluir un material activo, un aglutinante y una red de CNT dispersa. En algunas formas de realización, la segunda capa activa 103 también puede incluir materiales que mejoran el rendimiento. En algunas formas de realización, la segunda capa activa 103 puede incluir un ánodo de batería y el material activo puede incluir, entre otros, grafito, silicio, galio, óxido de estaño, óxido de hierro, óxido de titanio o cualquier combinación de los mismos. El aglutinante podría ser, por ejemplo, fluoruro de polivinilideno (PVDF), caucho de estireno butadieno (SBR), carboximetilcelulosa (CMC) u otros polímeros dispersables adecuados, o combinaciones de los mismos. En algunas formas de realización, la segunda capa activa 103 puede incluir un electrodo en un supercondensador o pseudocondensador, y el material activo puede incluir un material poroso eléctricamente conductor como, por ejemplo, grafito, grafeno, fibras de carbono, nanotubos de carbono o cualquier combinación de los mismos.
- 35 **[0062]** En algunas formas de realización, la primera capa activa 101 puede incluir una estructura construida de acuerdo con los métodos descritos anteriormente con referencia a la FIG. 1, teniendo la primera capa activa 101 una composición en peso de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 20 % de pulpa CNT, por ejemplo, aproximadamente 1,0 % a aproximadamente 2,0 % de pulpa CNT, aproximadamente 2 % a aproximadamente 50 % de aglutinante, por ejemplo, aproximadamente 2 % a aproximadamente 5% de aglutinante, y aproximadamente 30% a aproximadamente 97,5% de material activo. Por ejemplo, en algunas formas de realización, la primera capa activa 101 puede tener una composición en peso de aproximadamente 0,5 % de pulpa CNT, 3 % de PVDF (aglutinante) y aproximadamente 96,5 % de material activo.
- 40 **[0063]** En algunas formas de realización, la segunda capa activa 103 puede incluir una estructura construida de acuerdo con los métodos descritos anteriormente con referencia a la FIG. 1, teniendo la segunda capa activa 103 una composición en peso de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 2 % de pulpa CNT, aproximadamente 2 % a aproximadamente 5 % de aglutinante y aproximadamente 10 % a aproximadamente 95 % de silicio a nanoescala. En algunas formas de realización, la segunda capa activa 103 puede incluir además grafito, en el que la segunda capa activa 103 incluye de aproximadamente un 7,5 % a aproximadamente un 87,5 % de grafito. Por ejemplo, en algunas formas de realización, la segunda capa activa 103 puede tener una composición en peso de aproximadamente 1 % de pulpa CNT, aproximadamente 4,5 % de CMC (aglutinante), aproximadamente 10 % de silicio a nanoescala y aproximadamente 84,5 % de grafito.
- 45 **[0064]** La FIG. 6 es un gráfico que ilustra la resistividad en ohmios-centímetros de varios compuestos de cátodo de fosfato de litio y hierro de acuerdo con varias formas de realización. En particular, la FIG. 6 compara la resistividad de un compuesto de cátodo convencional que tiene aproximadamente 1 % en peso de negro de carbón disperso en material activo de fosfato de hierro y litio (LFP), compuestos de cátodo convencionales que tienen aproximadamente 0,5 % y aproximadamente 0,9 % de CNT en polvo disperso en LFP, y un compuesto de cátodo que tiene de alrededor de 0,1% a alrededor de 0,6% de pulpa CNT dispersada en LFP de acuerdo con la presente divulgación. Como se muestra en la FIG. 6, el compuesto de cátodo de pulpa de CNT de aproximadamente 0,6 % exhibe una resistividad sustancialmente reducida (por ejemplo, aproximadamente 1 ohm-cm en comparación con aproximadamente 10 ohm-cm para el polvo de CNT y
- 60
- 65

aproximadamente 30 ohm cm para el negro de humo) a concentraciones más bajas (aproximadamente 0,6 % en peso). en comparación con aproximadamente el 0,9 % para el polvo CNT y el 1 % para el negro de carbón) que los compuestos convencionales de CNT en polvo y negro de carbón. Ventajosamente, la resistividad reducida permite una carga y descarga más rápida del cátodo y la menor concentración de ayuda conductora permite que se incluya material activo adicional en el cátodo, aumentando así la capacidad del cátodo.

[0065] En algunas formas de realización, la pulpa de CNT que forma la red de pulpa de CNT puede exceder ventajosamente un umbral de percolación de la estructura. La FIG. 7 es un gráfico que ilustra la capacidad del cátodo en mAh/g de varias composiciones de cátodo de níquel-manganeso-cobalto (NMC) de acuerdo con varias formas de realización. En particular, la FIG. 7 ilustra la capacidad del cátodo a varias tasas de descarga del cátodo para un compuesto convencional de 4 % de negro de humo disperso en NMC, un compuesto de aproximadamente 0,25 % de pulpa de CNT en NMC, un compuesto de aproximadamente 0,5 % de pulpa de CNT en NMC, y para un compuesto de aproximadamente 0,75% de pulpa CNT en NMC. Como se muestra en la FIG. 7, el material compuesto de pulpa CNT de aproximadamente 0,25% no alcanza un umbral de percolación completo y, por lo tanto, muestra una capacidad relativamente baja de aproximadamente 50 mAh/ga una tasa de descarga de 2C. Sin embargo, a velocidades de descarga más bajas, como C/2 y C/10, el compuesto de pulpa CNT de aproximadamente 0,25 % puede igualar el rendimiento de la tecnología actual de negro de carbón al 4 %. Como se muestra además en la FIG. 7, cada uno de los otros compuestos exhibe una capacidad similar de alrededor de 110 mAh/g a una tasa de descarga de 2C, pero el compuesto de pulpa de CNT de aproximadamente 0,5 % y el compuesto de pulpa de CNT de aproximadamente 0,75 % exhiben una capacidad mayor (alrededor de 140 mAh en comparación con aproximadamente 120 mAh para el negro de carbón) a tasas de descarga más bajas, como C/10. Así, como se muestra en la FIG. 7, las estructuras formadas con redes de pulpa CNT pueden alcanzar un umbral de percolación a una concentración 8 veces menor (es decir, aproximadamente 0,5 % frente a aproximadamente 4 %) de aditivo conductor en comparación con las composiciones de negro de humo convencionales para una tasa de descarga de 2C (aplicaciones de alta potencia) Para aplicaciones de menor potencia, es adecuada una concentración 16 veces menor.

[0066] En algunas formas de realización, debido a que la red de pulpa de CNT imparte propiedades mecánicas mejoradas y menor resistividad al cátodo, se pueden formar cátodos con mayor carga de material activo. FIG. 8 es un gráfico que ilustra la capacidad del cátodo en mAh/g de varias cargas de cátodo como se indica por la densidad del material del cátodo en miligramos por centímetro cuadrado (mg/cm²) de acuerdo con varias formas de realización. En particular, la FIG. 8 ilustra la capacidad del cátodo a varias velocidades de descarga del cátodo para un compuesto convencional de aproximadamente 2,5 % de negro de carbón y aproximadamente 1,5 % de grafito disperso en NMC que tiene una carga de material activo de aproximadamente 21 mg/cm², un compuesto de aproximadamente 0,5 % de pulpa CNT en NMC que tiene una carga de material activo de aproximadamente 12 mg/cm², y un material compuesto de aproximadamente 0,5% de pulpa CNT en NMC que tiene una carga de material activo de aproximadamente 21 mg/cm². Como se muestra en la FIG. 8, debido al mayor grosor del material compuesto convencional de aproximadamente 2,5% de negro de humo y aproximadamente 1,5% de grafito, el compuesto convencional se descompone a la tasa de descarga más alta de 2C a una capacidad de cátodo de aproximadamente 40 mAh/g. Por el contrario, el compuesto de pulpa de CNT de alrededor del 0,5 % más grueso muestra una capacidad de cátodo en gran medida consistente con el compuesto de pulpa de CNT de alrededor del 0,5 % más delgado (alrededor de 110 mAh/g a una velocidad de descarga de 2C en comparación con alrededor de 120 mAh/g para el compuesto de alrededor de 12 mg/cm² de compuesto).

[0067] La mejora en el rendimiento del cátodo se produce porque la red de pulpa CNT mejora la conductividad eléctrica así como la estabilidad mecánica de la capa de material activo. Los materiales activos del cátodo (AM) son inherentemente no conductores y necesitan un aditivo conductor (CA) para transportar la carga dentro y fuera de la AM. La tecnología CA convencional es el negro de carbón (CB). Sin embargo, CB no imparte ninguna resistencia mecánica al material, por lo tanto, a medida que el AM se vuelve más grueso, el cátodo se vuelve menos estable mecánicamente, porque se necesita más CB para alcanzar el umbral de percolación y, en algún momento, la capa activa del cátodo se deshace. En contraste con esta preocupación, es deseable en la funcionalidad de la batería hacer que la capa activa sea lo más gruesa posible para reducir el volumen en la célula ocupado por material no activo, como separadores y colectores de corriente. Sin embargo, el aumento de la cantidad de CB (p. ej., de aproximadamente un 4% a aproximadamente un 5% de CB o debido al aumento del espesor) degrada drásticamente la resistencia a la tracción del electrodo hasta casi cero. A una concentración de CB superior a aproximadamente el 5%, el material del cátodo se agrieta al secarse. Ventajosamente, la red de pulpa CNT descrita en este documento no solo imparte una mejor conductividad eléctrica y, por lo tanto, requiere menos aditivo conductor, sino que también mejora la estabilidad mecánica. Por lo tanto, la red de pulpa CNT de la presente divulgación permite cátodos más gruesos sin ruptura mecánica y eléctrica del cátodo.

[0068] Con referencia ahora a las FIGS. 9A-9B, la estabilidad mecánica mejorada impartida por la red de pulpa CNT permite además una mayor flexibilidad del cátodo y el ánodo y, por lo tanto, cualquier batería en general que utilice tales ánodos y cátodos. La flexibilidad de la batería puede ser útil para una amplia gama de aplicaciones, incluidos dispositivos electrónicos portátiles y computadoras personales. Sin embargo, para obtener una verdadera flexibilidad en una batería, el ánodo y el cátodo deben ser mecánicamente robustos y flexibles. FIG. 9A es una imagen de un cátodo convencional que tiene aproximadamente un 5 % de aditivo de negro de humo en LFP y la FIG. 9B es una imagen de una estructura de cátodo de la presente divulgación que tiene aproximadamente 1% de pulpa CNT en LFP. Como se muestra en la FIG. 9A, el cátodo convencional se agrieta cuando se envuelve alrededor de una espiga de diámetro de 2,5 cm. Por el contrario, como se muestra en la FIG. 9B, el cátodo de pulpa CNT de alrededor del 1% no se agrieta, incluso cuando se envuelve

alrededor de una espiga de 0,32 cm. Será evidente a la vista de esta descripción que se puede usar cualquier otra composición que incluya pulpa CNT de acuerdo con diversas formas de realización. En general, un mayor porcentaje de CNT y aglutinante puede proporcionar flexibilidad adicional, aunque es probable que haya una compensación entre flexibilidad y capacidad. Sin embargo, en todas las composiciones, la inclusión de material de pulpa CNT puede impartir flexibilidad y resistencia al material activo de la batería que no se puede obtener con aditivos de polvo de CNT o negro de humo convencionales.

[0069] En algunas formas de realización, se pueden proporcionar ánodos que tienen una red de pulpa CNT que se extiende a través de ellos. La FIG. 10 es un gráfico que ilustra la capacidad del ánodo en mAh/g de varias composiciones de ánodo a lo largo del tiempo de acuerdo con varias formas de realización. En particular, la FIG. 10 ilustra la capacidad del ánodo en función de los ciclos de carga/descarga para un compuesto convencional de aproximadamente 10 % de silicio a nanoescala (Si) en grafito y un compuesto de aproximadamente 10 % de silicio a nanoescala y aproximadamente 1 % de pulpa CNT en grafito de acuerdo con varias formas de realización como yuxtapuesto con las capacidades teóricas máximas de un ánodo totalmente de grafito y un ánodo de nanomaterial de silicio de aproximadamente el 10%. La capacidad teórica del ánodo de aproximadamente 10% Si se calcula en base a una estequiometría de Li-Si máxima supuesta de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Como se muestra en la FIG. 10, el ánodo que incluye aproximadamente 1 % de pulpa de CNT supera al compuesto sin pulpa de CNT al mantener una mayor capacidad de ánodo durante los 11 ciclos de prueba e incluso se acerca a la capacidad teórica máxima del ánodo para un ánodo de aproximadamente 10 % de silicio en el segundo ciclo. Esto ilustra aún más que las adiciones de pulpa CNT se pueden usar para mejorar las propiedades eléctricas y mecánicas de un recubrimiento, incluso cuando se incluyen nanopartículas de gran superficie como el silicio.

[0070] A modo de antecedente, el silicio es un material atractivo para almacenar litio metálico en el ánodo de un LiB debido a su alta capacidad teórica: 4200 mAh/g para $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, o 3572 mAh/g para $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, en comparación con la tecnología de ánodo convencional (es decir, grafito) con una capacidad teórica de solo 372 mAh/g. Sin embargo, un problema persistente con la adición de silicio a los ánodos LiB es que la capacidad se desvanece con los ciclos de carga/descarga. El desvanecimiento se debe al agrietamiento/pulverización del Si debido a la expansión/contracción de 3X a 4X durante la litación/delitación. Este agrietamiento no ocurre con el Si a nanoescala, definido como silicio que tiene menos de 50 nanómetros de diámetro o espesor. Sin embargo, la producción de Si a nanoescala suele ser muy costosa, muy difícil o ambas cosas, y crea desafíos debido a su gran área de superficie al incorporarlos en un recubrimiento que se puede recubrir y, posteriormente, mecánicamente robusto. El desvanecimiento visto en capacidad con ciclos visto en la FIG. 10 se cree que se debe a la presencia de una fracción significativa de partículas de Si mayores de aproximadamente 50 nm.

[0071] Varios aspectos de la presente divulgación pueden usarse solos, en combinación o en una variedad de arreglos no discutidos específicamente en las formas de realización descritas anteriormente y, por lo tanto, no está limitado en su aplicación a los detalles y disposición de los componentes establecidos en la descripción anterior o ilustrados en los dibujos. Por ejemplo, los aspectos descritos en una forma de realización pueden combinarse de cualquier manera con aspectos descritos en otras formas de realización. Además, la fraseología y la terminología utilizada en este documento tienen fines descriptivos y no deben considerarse como limitantes.

[0072] El uso de términos ordinales como "primero", "segundo", "tercero", etc., en las reivindicaciones para modificar un elemento de reivindicación no implica en sí mismo ninguna prioridad, precedencia u orden de un elemento de reivindicación sobre otro o el orden temporal en el que se realizan los actos de un método, pero se utilizan simplemente como etiquetas para distinguir un elemento de reivindicación que tiene un nombre determinado de otro elemento que tiene el mismo nombre (excepto para el uso del término ordinal) para distinguir los elementos de reivindicación.

REIVINDICACIONES

1. Una estructura que comprende:

5 un cuerpo definido por una red de pulpa de nanotubos de carbono (CNT) interconectados que contienen CNT que tienen una longitud de más de 1 mm cada uno, la pulpa de CNT se proporciona en una cantidad suficiente para permitir el transporte de electrones por toda la estructura;
un material aglomerante disperso dentro de la red de celulosa CNT; y
un material activo distribuido por todo el cuerpo para el almacenamiento de iones.

10 2. La estructura de la reivindicación 1, en la que la red de pulpa CNT es del 0,1% al 20,0% en peso de la estructura, o en la que el aglutinante es del 2% al 50% en peso de la estructura.

15 3. La estructura de la reivindicación 1, donde el material aglutinante incluye uno o más de Fluoruro de Polivinilideno (PVDF), Carboximetilcelulosa (CMC), Caucho de Estireno Butadieno (SBR), cualquier material aglutinante capaz de unir el material activo con la red de pulpa CNT, o combinaciones de los mismos.

20 4. La estructura de la reivindicación 1, teniendo la estructura una carga de sólidos de aproximadamente 12 miligramos por centímetro cuadrado o más.

5. La estructura de la reivindicación 1, donde el material activo incluye uno o más de fosfato de hierro y litio (LFP), óxidos de cobalto de manganeso de níquel (NMC), óxido de cobalto de litio (LCO), óxido de manganeso de litio (LMO), azufre encapsulado, cualquier material activo catódico, o combinaciones de los mismos.

25 6. La estructura de la reivindicación 1, en la que el material activo incluye una o más de nanopartículas de silicio, nanocables de silicio, recubrimientos de silicio sobre carbono a nanoescala, cualquier silicio a nanoescala, cualquier material activo de ánodo o combinaciones de los mismos, en los que el carbono de nanoescala incluye uno o más de nanotubos de carbono, grafeno, grafito, negro de humo, cualquier carbono a nanoescala o combinaciones de los mismos.

30 7. La estructura de la reivindicación 6, en la que el material de silicio a nanoescala es de aproximadamente 10% a aproximadamente 95% en peso de la estructura.

8. Un método para formar una estructura según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, comprendiendo el método:

35 mezclar una pulpa de nanotubos de carbono (CNT) con un aglutinante, un material activo y un solvente para formar una dispersión;
aplicar la dispersión a un sustrato; y
curar la dispersión para formar una estructura que tiene una red de pulpa de CNT que contiene CNT que tienen una longitud de más de 1 mm cada uno formado en ella, proporcionándose la pulpa de CNT en una cantidad
40 suficiente para permitir el transporte de electrones a través de la estructura a través de la red.

9. El método de la reivindicación 8, teniendo la dispersión una viscosidad de aproximadamente 3.000 centipoises o mayor.

45 10. El método de la reivindicación 8, que comprende además:

reducción a pulpa, mediante una máquina de reducción a pulpa, de uno o más de una hoja de CNT, una tira de CNT, una cinta de CNT, CNT recolectados a granel, un hilo de CNT, cualquier material de CNT bien entrelazado o combinaciones del mismo para formar una pulpa CNT;
moler, en un primer molino, al menos una parte de la pulpa de CNT; y
50 desagregar, en un segundo molino, la pulpa CNT.

11. El método de la reivindicación 10, que comprende además modificar o recubrir químicamente la pulpa CNT para mejorar la conductividad iónica de la pulpa CNT, en el que las modificaciones o recubrimientos químicos incluyen uno o más de polisilazanos, poliureasilazano, polímeros conductores, poliamina, politiofeno, infiltración con poliamidas, modificación química para introducir funcionalidades de carboxilato o amina, modificación química para mejorar la conductividad iónica, o combinaciones de los mismos.

12. Un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende:

60 una carcasa;
un primer colector de corriente colocado en la carcasa;
una primera estructura según cualquiera de las reivindicaciones 1-7 en comunicación eléctrica con el primer colector de corriente y que incluye:

65 un primer cuerpo definido por una primera red de pulpa de nanotubos de carbono (CNT) interconectados que contienen CNT que tienen una longitud de más de 1 mm cada uno, la pulpa CNT se proporciona en

- una cantidad suficiente para permitir el transporte de electrones por toda la primera estructura, un primer material aglutinante disperso dentro de la primera red de pulpa CNT y un primer material activo distribuido por todo el primer cuerpo para el almacenamiento de iones;
un segundo colector de corriente colocado en la carcasa;
- 5 una segunda estructura según cualquiera de las reivindicaciones 1-7 en comunicación eléctrica con el segundo colector de corriente y que incluye:
- 10 un segundo cuerpo definido por una segunda red de pulpa de nanotubos de carbono (CNT) interconectados que contienen CNT que tienen una longitud de más de 1 mm cada uno, proporcionándose la pulpa de CNT en una cantidad suficiente para permitir el transporte de electrones por toda la segunda estructura, un segundo material aglutinante disperso dentro de la segunda red de pulpa de CNT y un segundo material activo distribuido por todo el segundo cuerpo para el almacenamiento de iones; y
- 15 un separador interpuesto entre la primera estructura y la segunda estructura para inhibir el contacto eléctrico directo entre las estructuras primera y segunda y para permitir el paso de iones entre las estructuras primera y segunda.
- 20 13. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 12, en el que cada uno de los colectores de corriente primero y segundo incluye uno o más de un metal, una hoja de CNT, un hilo de CNT, una red de CNT dispersa, grafito, grafeno, negro de humo, aglutinante o combinaciones de los mismos.

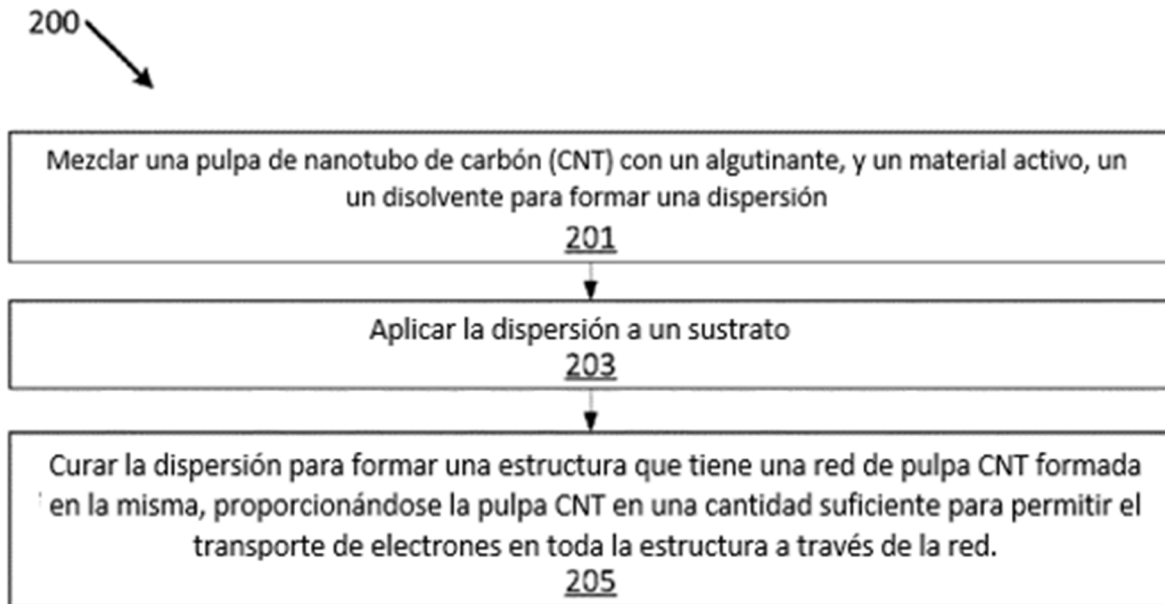


FIG. 1

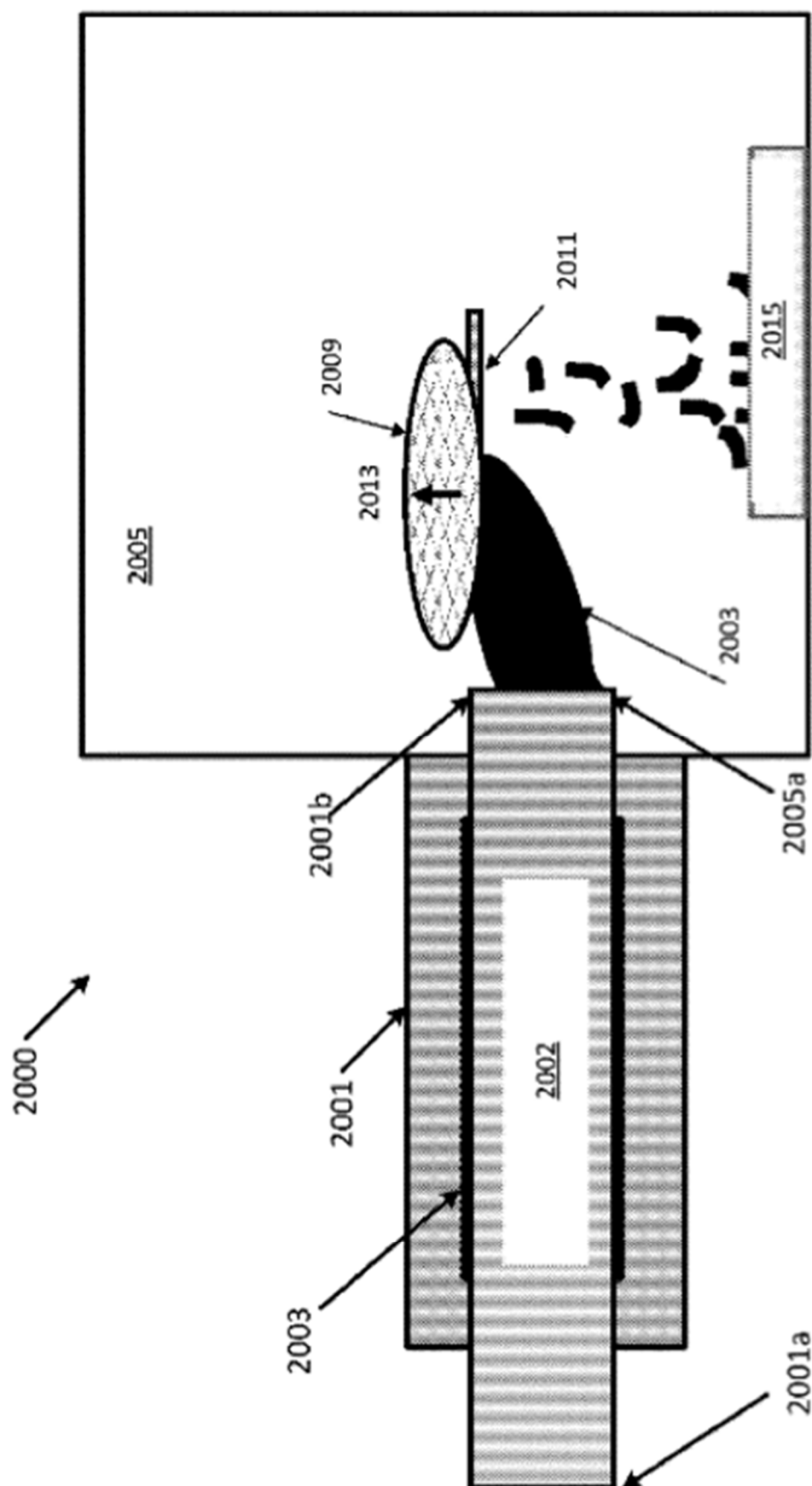


FIG. 2

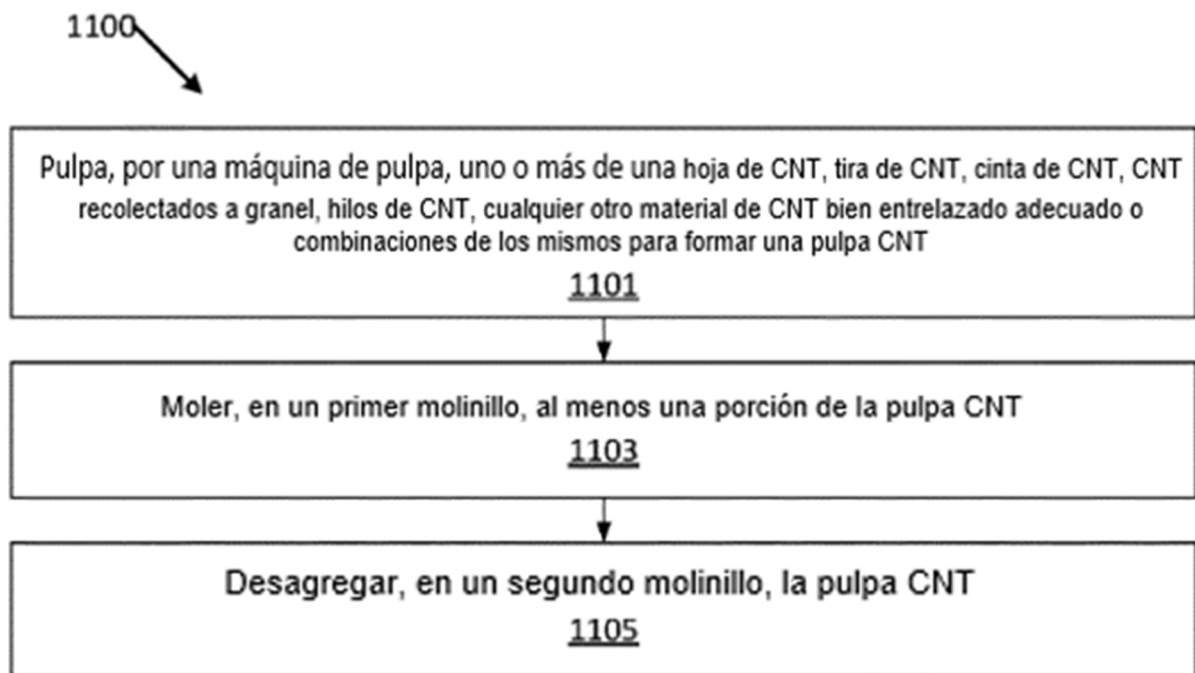


FIG. 3

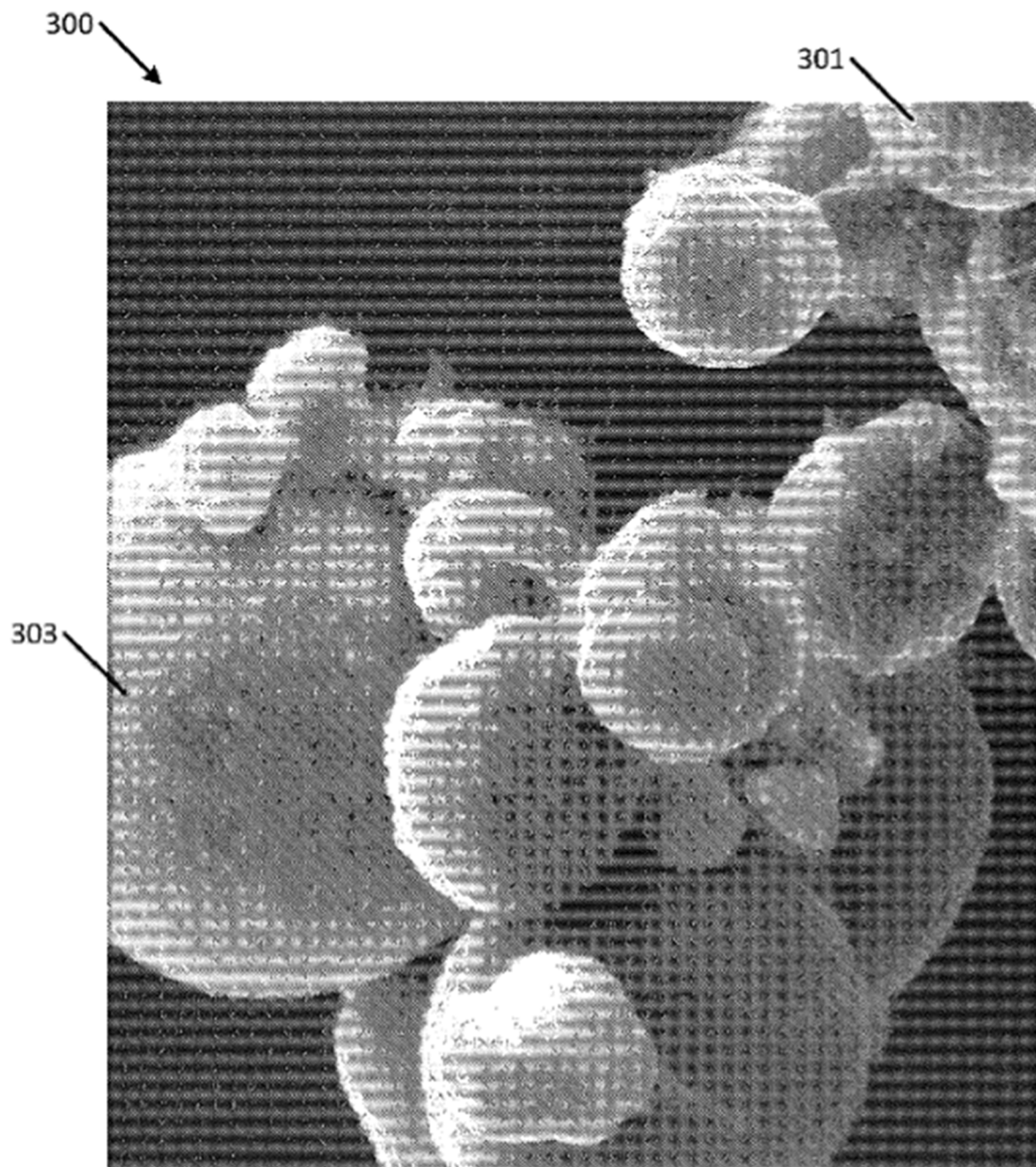


FIG. 4

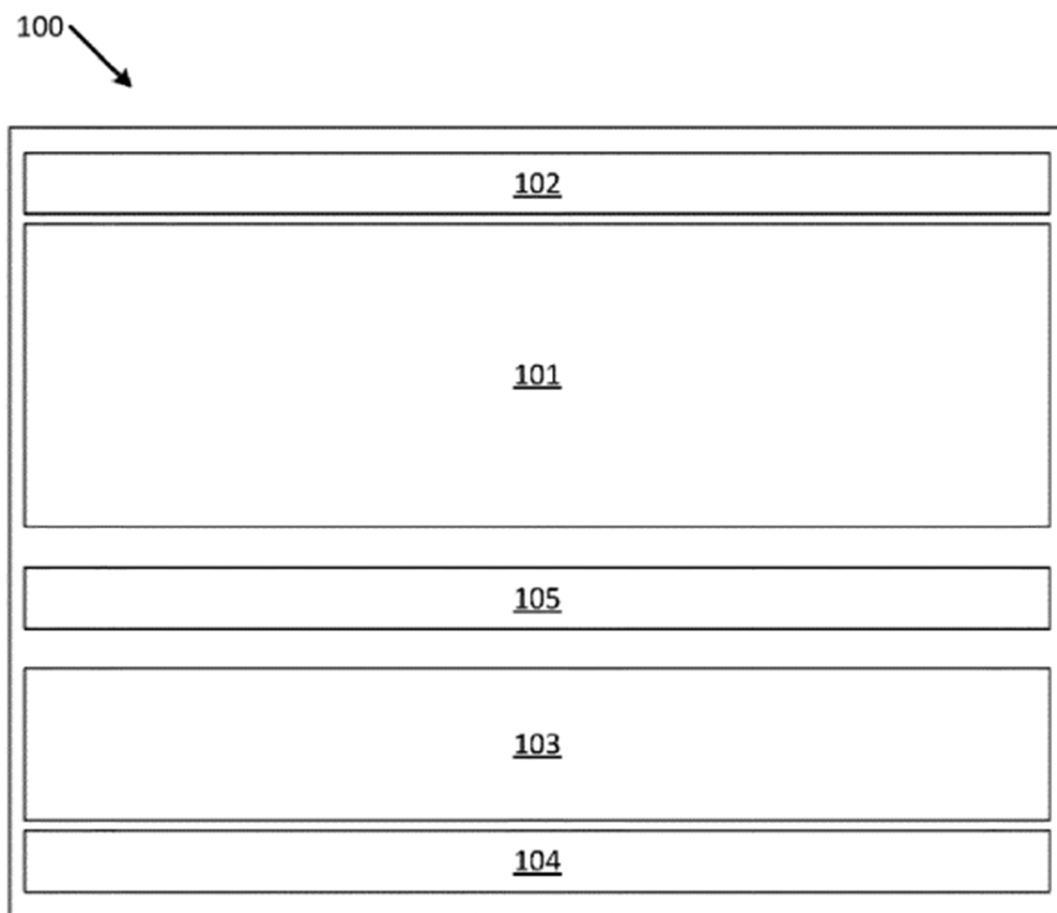


FIG. 5

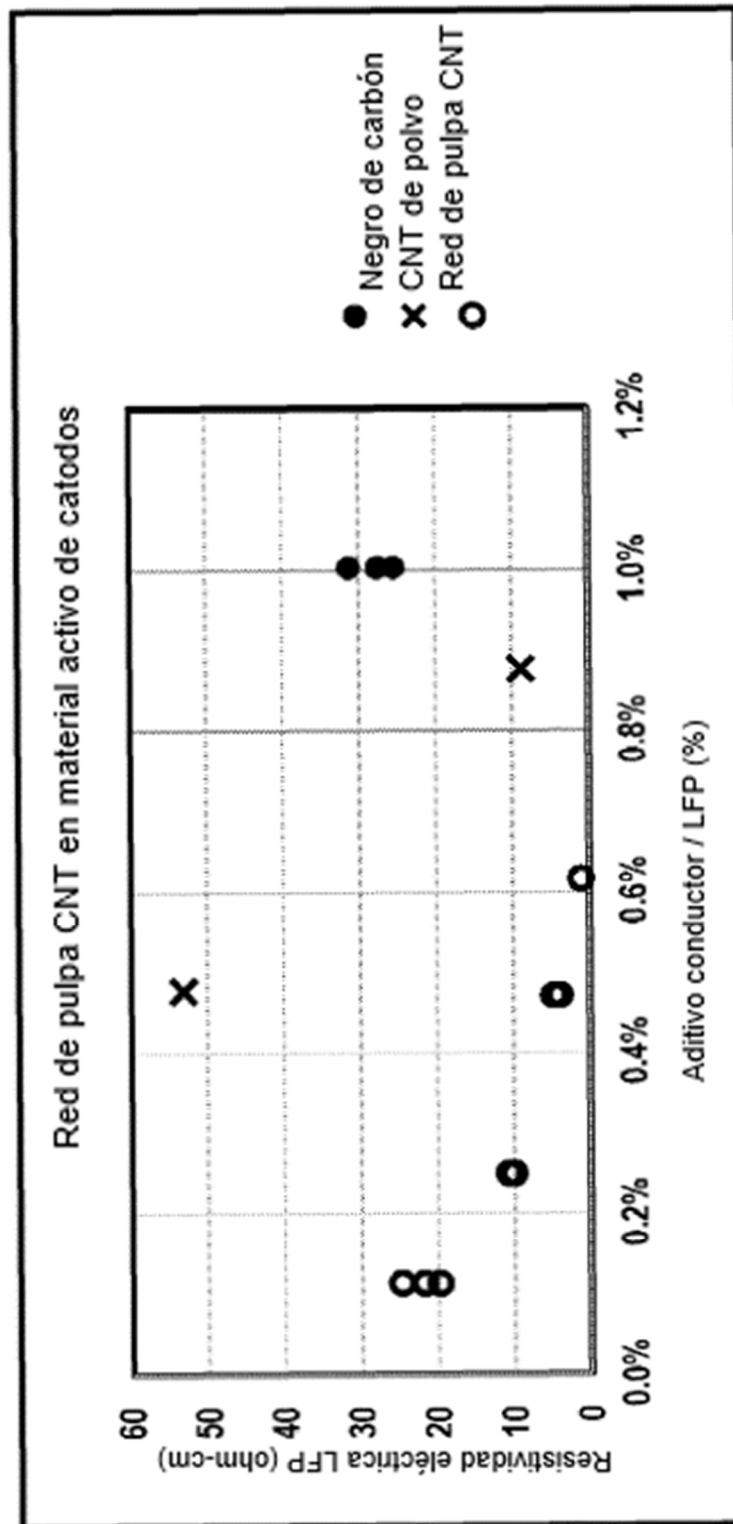


FIG. 6

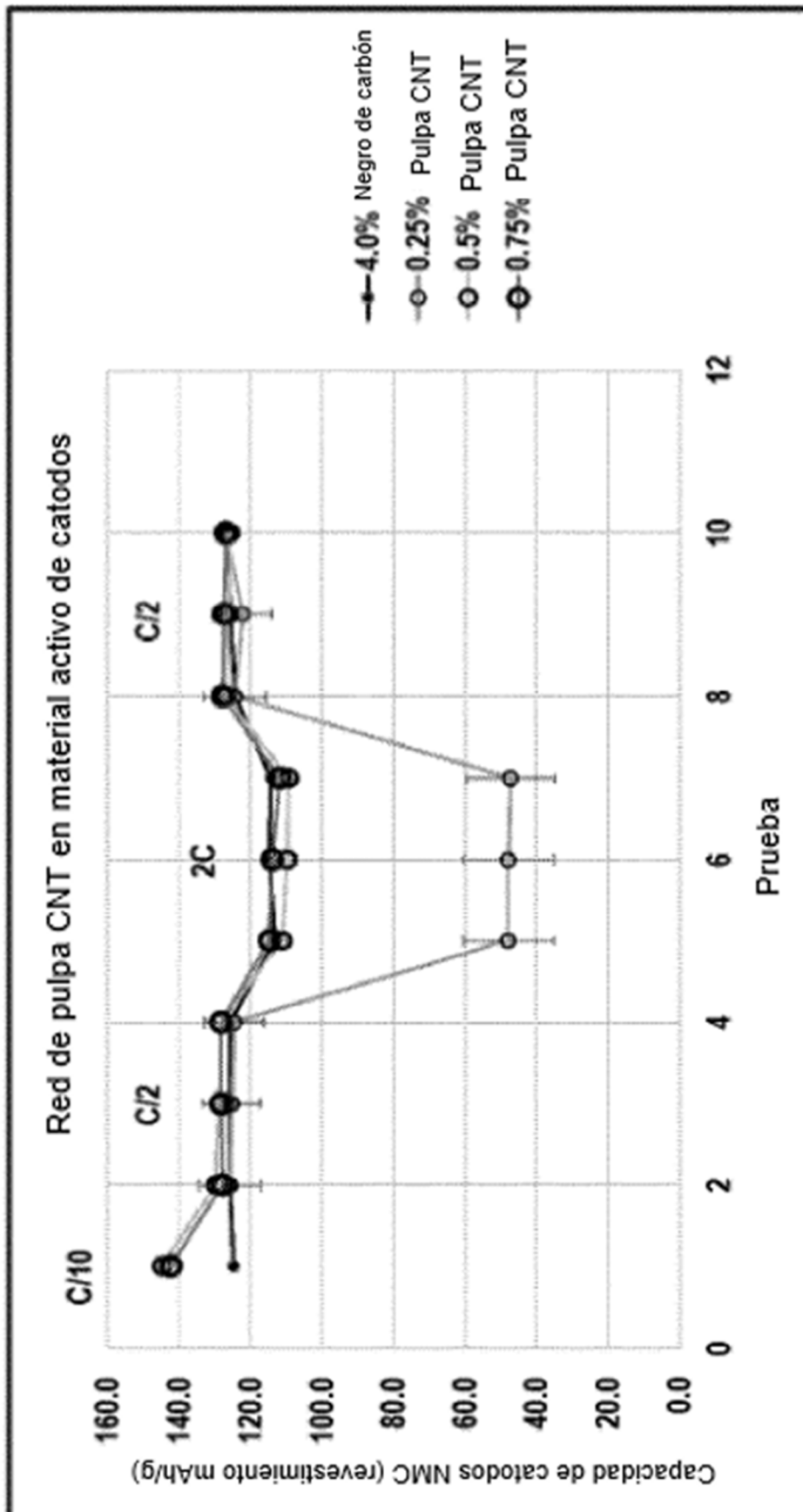


FIG. 7

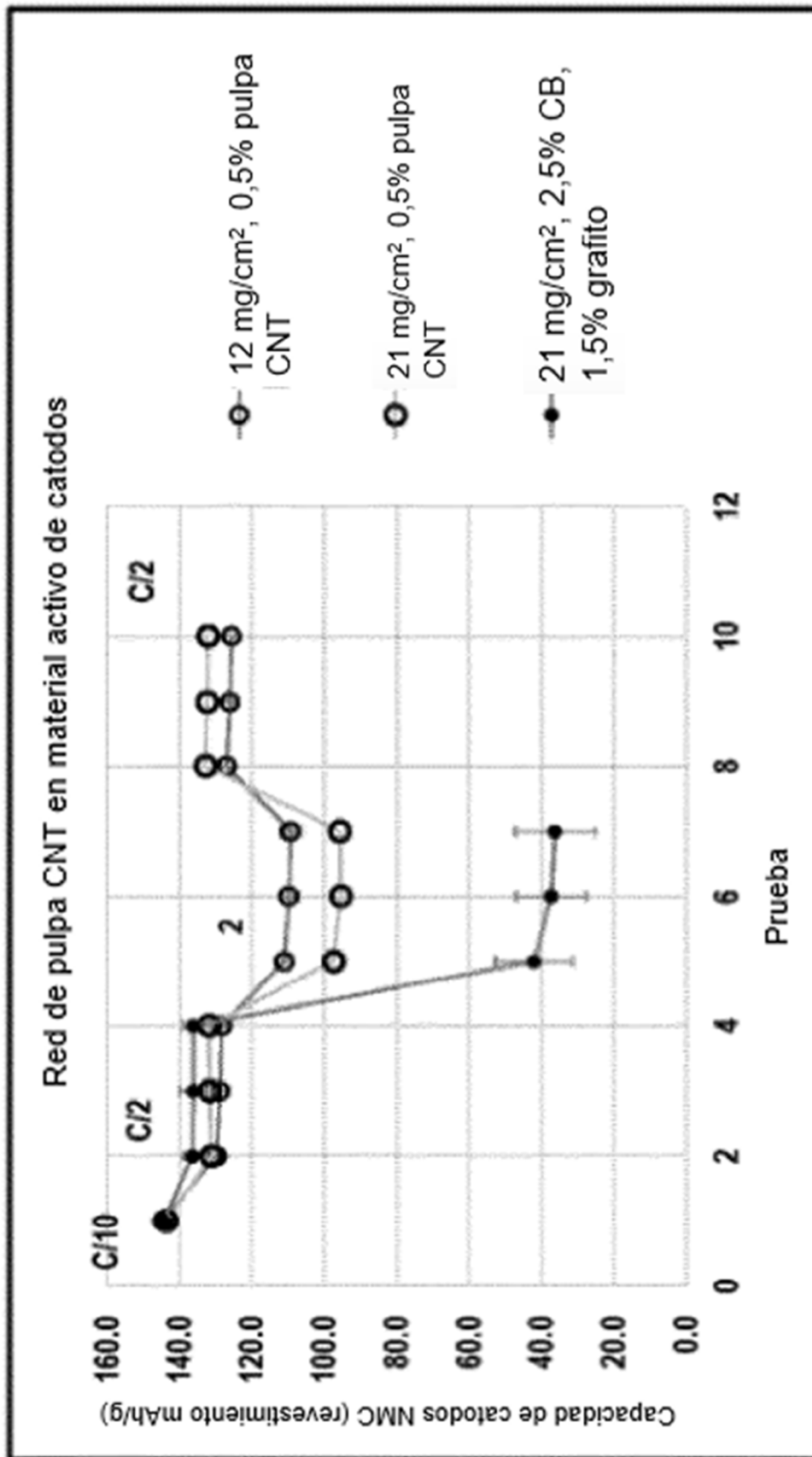


FIG. 8



FIG. 9A

FIG. 9B

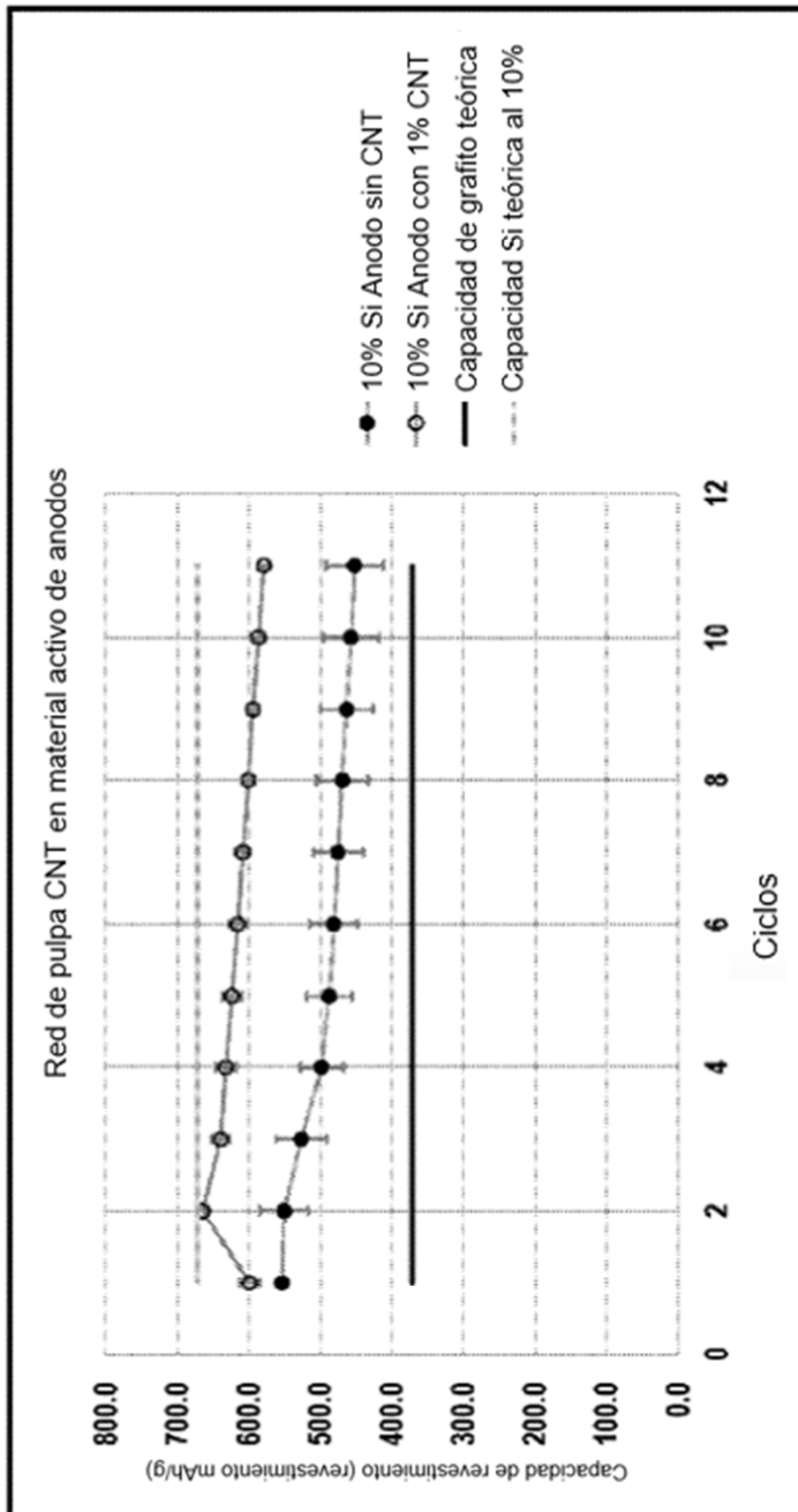


FIG. 10

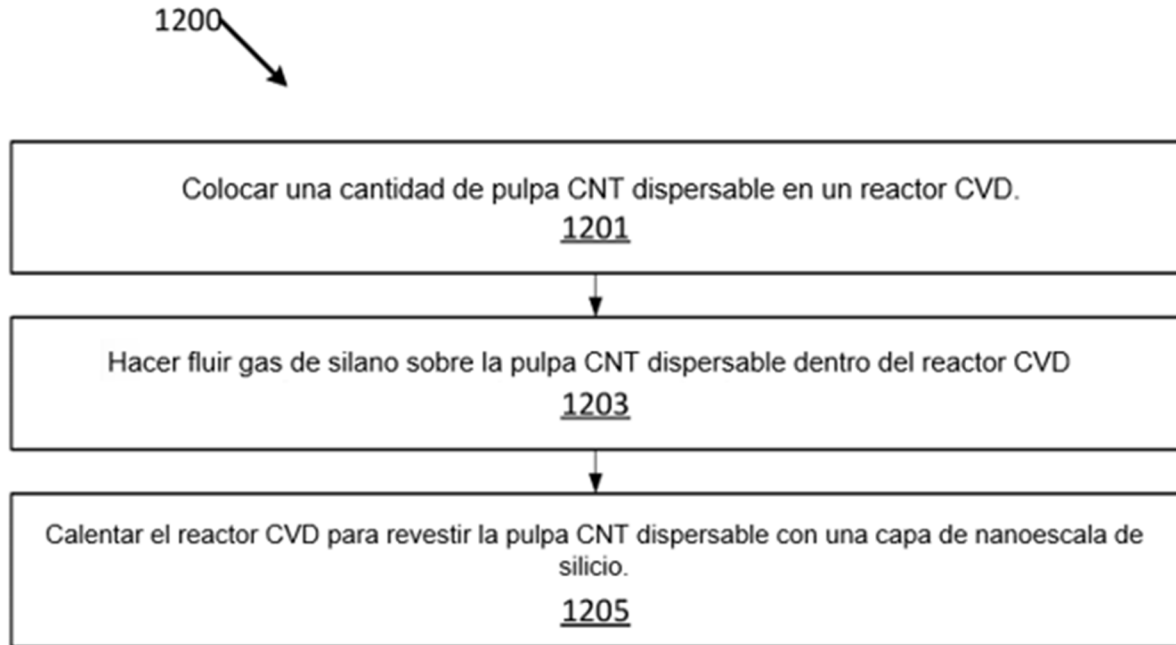


FIG. 11