

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 899 142**

51 Int. Cl.:

|                   |                             |           |
|-------------------|-----------------------------|-----------|
| <b>H01M 4/36</b>  | (2006.01) <b>B82Y 30/00</b> | (2011.01) |
| <b>H01M 4/62</b>  | (2006.01)                   |           |
| <b>H01M 4/04</b>  | (2006.01)                   |           |
| <b>H01M 4/38</b>  | (2006.01)                   |           |
| <b>H01M 4/485</b> | (2010.01)                   |           |
| <b>H01M 4/505</b> | (2010.01)                   |           |
| <b>H01M 4/525</b> | (2010.01)                   |           |
| <b>H01M 4/583</b> | (2010.01)                   |           |
| <b>H01M 4/52</b>  | (2010.01)                   |           |
| <b>H01M 4/587</b> | (2010.01)                   |           |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.04.2015 PCT/US2015/027682**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015 WO15164848**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2015 E 15722620 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.08.2021 EP 3134932**

54 Título: **Electrodos de alta capacidad**

30 Prioridad:

**25.04.2014 US 201461984118 P**  
**19.12.2014 US 201462094709 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.03.2022**

73 Titular/es:

**SOUTH DAKOTA BOARD OF REGENTS (100.0%)**  
**306 East Capitol Avenue Suite 200**  
**Pierre, South Dakota 57501, US**

72 Inventor/es:

**HONG, HAIPING;**  
**SALEM, DAVID R.;**  
**CHRISTENSEN, GREGORY LEE y**  
**YANG, RUIDONG**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 899 142 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

Electrodos de alta capacidad

## 5 Campo de la Invención

La presente invención se refiere a un electrodo y un método para preparar un electrodo, en donde el electrodo y el método se definen en las reivindicaciones. La presente descripción se refiere además a composiciones electroquímicas y métodos para preparar esas composiciones. Las composiciones son una integración no agregante, preferentemente homogénea, de nanomateriales de carbono con óxidos metálicos, partículas de metal, metaloides y/o óxidos metaloides para su uso como electrodos de alto rendimiento.

## Antecedentes de la Invención

15 Las baterías de iones de litio son actualmente las baterías recargables más populares debido a sus altas densidades de energía, tensiones de celda relativamente altas y bajas relaciones de peso a volumen. Sin embargo, la tensión, la capacidad de carga, la duración de la batería y la capacidad de recarga de las baterías de iones de litio han aumentado por incrementos relativamente pequeños durante la última década.

20 Un problema al desarrollar una nueva tecnología de batería es elegir la composición o composiciones adecuadas de los electrodos. Los óxidos metálicos electroquímicamente activos tales como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , grafito y silicio (Si), se han investigado durante mucho tiempo para su uso como materiales de ánodos para baterías de litio debido a sus altas capacidades teóricas. El silicio, así como también muchos óxidos metálicos, típicamente exhiben una pérdida de capacidad irreversible significativa en su primer ciclo y un rápido desvanecimiento de la capacidad durante el ciclado. Un ciclo se refiere a una carga y una descarga. Los ánodos comerciales existentes a menudo tienen una capacidad específica de entre aproximadamente 300 y 400 mAh/g cuando se ciclan a una velocidad de carga/descarga de aproximadamente 0,1 C y, a menudo, sufren pérdidas irreversibles. Por lo tanto, ha sido difícil lograr una capacidad específica de más de aproximadamente 400 mAh/g cuando se cicla a una velocidad de carga/descarga de aproximadamente 0,1 C o mayor durante múltiples ciclos de carga/descarga.

30 Además, un gran cambio de volumen específico ocurre comúnmente durante los procesos de ciclado, lo que puede conducir a la pulverización de los electrodos y al rápido deterioro de la capacidad. Además, la expansión y la contracción del silicio pueden afectar la estructura y las propiedades de los electrodos.

35 Se ha pensado que la aplicación de nanomateriales, en particular nanotubos, en baterías puede ofrecer grandes mejoras. Las nanopartículas pueden incluir materiales de carbono submicrónicos (normalmente menor de 1000 nm) y/o materiales de carbono a nanoescala (normalmente menor de 100 nm). Las nanopartículas tienen preferentemente al menos una dimensión que es menor de 500 nm, con mayor preferencia menor de 100 nm y algunas veces no mayor de aproximadamente 1 nm. Las nanopartículas incluyen, por ejemplo, nanoesferas, nanovarillas, nanocapas, nanocables, nanoclusters, nanofibras, nanocapas, nanotubos, nanocristales, nanoperlas, nanocinturones y nanodiscos.

45 Los nanotubos son estructuras cilíndricas formadas por nanopartículas tales como las nanopartículas que se basan en carbono. Los nanotubos pueden ser nanotubos de pared simple ("SWNT"), nanotubos de paredes múltiples ("MWNT") que incluyen nanotubos de pared doble ("DWNT"), o una de sus combinaciones. Cuando el nanotubo se basa en carbono, la abreviatura puede modificarse con una "C-", por ejemplo, C-SWNT y C-MWNT.

50 La estructura de un nanotubo de carbono de pared simple puede describirse como una sola lámina de grafeno enrollada en un cilindro sin costuras con extremos que se abren o tapan por medios fullerenos o estructuras más complejas tal como pentágonos. Los nanotubos de carbono de paredes múltiples contienen dos o más nanotubos que se anidan concéntricamente, como los anillos del tronco de un árbol, con una distancia típica de aproximadamente 0,34 nm entre capas.

55 Los nanomateriales tienen amplias aplicaciones industriales, que incluyen los electrodos transparentes para pantallas y celdas solares, blindaje contra interferencias electromagnéticas y sensores. Las nanopartículas, y específicamente las nanopartículas conductoras de carbono, los metales y similares, se han conocido y usado durante años en los campos de los semiconductores y dispositivos electrónicos. Se proporcionan ejemplos de dichas partículas y procesos en las Patentes de Estados Unidos No. 7,078,276; 7,033,416; 6,878,184; 6,833,019; 6,585,796; 6,572,673; y 6,372,077. Las ventajas de ordenar nanopartículas en estas aplicaciones también se han establecido (ver, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos No. 7,790,560).

65 Se han seleccionado nanopartículas de diversos materiales para una gama de aplicaciones en base a sus diversas propiedades de conductividad térmica y eléctrica. Entre las nanopartículas que se usan con frecuencia se encuentran las nanopartículas de carbono: nanopartículas que se componen principalmente de átomos de carbono, que incluye diamante, grafito, grafeno, fullerenos, nanotubos de carbono (que incluye C-SWNT y C-MWNT), fibra de nanotubos de carbono (hilo de nanotubos de carbono), fibras de carbono y sus combinaciones, que no son magnéticamente

sensibles. Las nanopartículas de carbono incluyen aquellas partículas con defectos y variaciones estructurales, arreglos de tubos, modificación química y funcionalización, tratamiento superficial y encapsulación.

En particular, los nanotubos de carbono son muy prometedores debido a su estabilidad química combinada con la conductividad eléctrica y térmica. Los nanotubos de carbono son macromoléculas cilíndricas delgadas y largas y, por lo tanto, tienen una relación de aspecto alta (relación de la longitud sobre el diámetro de una partícula).

Las nanopartículas, y en particular los nanotubos, pueden mejorar la resistencia, elasticidad, dureza, conductividad eléctrica y conductividad térmica de diversas composiciones. En ciertas aplicaciones, el uso de nanotubos de carbono en materiales es deseable pero difícil de lograr. Por ejemplo, los nanotubos tienen una tendencia a agregarse (también referido como haz o aglomerado), lo que afecta su dispersión. La dispersión no uniforme puede dar lugar a una variedad de problemas, que incluyen resistencia a la tracción, elasticidad, dureza, conductividad eléctrica y conductividad térmica reducidas e inconsistentes. En general, la preparación de la mayoría de los materiales que incorporan nanotubos de carbono de pared simple y/o nanotubos de carbono de paredes múltiples se ha dirigido a lograr nanotubos bien dispersos en polímeros mediante el uso de métodos tales como mezcla mecánica, mezcla de fusión, mezcla de disolventes, polimerización in situ, y sus combinaciones. Los intentos para crear dispersiones acuosas homogéneas de nanotubos de carbono de pared simple y nanotubos de carbono de paredes múltiples han implicado el uso de ciertos polímeros solubles en agua que interactúan con los nanotubos para darles solubilidad a los nanotubos en sistemas acuosos tales como los sistemas que se describen en la (PCT) Publicación Internacional No. WO 02/016257. Sin embargo, estos intentos no han podido alcanzar la dispersión deseada debido a múltiples factores. Las nanopartículas, en particular los nanotubos de carbono de paredes múltiples, de pared doble y de pared simple, tienen una tendencia a agregarse, lo que conduce a una dispersión no uniforme. Además, las nanopartículas, y en particular los nanotubos, a menudo tienen estructuras relativamente frágiles que se dañan por muchos de los métodos de dispersión física existentes, tal como la mezcla y la ultrasonificación intensas o prolongadas. Además, se cree que la forma geométrica de muchas nanopartículas y las fuerzas intramoleculares contribuyen a una tendencia para una dispersión menos uniforme.

Se han realizado intentos previos para dispersar nanopartículas y óxidos metálicos en fluidos (ver, por ejemplo, la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos No. US2008/0302998). Sin embargo, estos intentos no abordaron la dispersión adecuada de nanomateriales de carbono y óxidos metálicos y/o partículas de metal para la conductividad eléctrica conveniente y la formación de electrodos sólidos. Similarmente, aunque la Patente de Estados Unidos No. 8,652,386 describe la alineación magnética de nanotubos de carbono en nanofluidos tales como nanograsas y nanolubricantes al emplear óxidos metálicos en los fluidos, la técnica anterior guarda silencio sobre la exitosa dispersión homogénea e integración de nanomateriales de carbono con óxidos metálicos y/o partículas de metal y/o metaloides en materiales útiles tales como electrodos. La integración se refiere a cuando las partículas que absorben iones se combinan de manera integrada de modo que se unan a las nanopartículas de carbono.

La Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos No. 2013/0224603 describe electrodos que comprenden un cátodo de grafeno de meseta poroso y un ánodo que comprende un material activo para insertar y extraer litio mezclado con un relleno conductor y/o aglutinante de resina. Sin embargo, los métodos descritos tienen varias limitaciones que incluyen la construcción del ánodo de una manera convencional que implica una mezcla simple de los componentes, y no incluye ningún método para proporcionar una dispersión uniforme del material activo o una unión robusta del material activo al relleno conductor.

Similarmente la Patente de Estados Unidos No. 8,580,432 describe una composición para aplicaciones de electrodos de batería de iones de litio que comprende un material conductor de iones de litio en forma de partículas submicrónicas, varillas, cables, fibras o tubos que se combinan con plaquetas de nanografeno y se incorporan en un material de la matriz protectora. Sin embargo, la patente no describe un método para asegurar la dispersión uniforme de los componentes o la distribución homogénea de los aditivos submicrónicos y las plaquetas de nanografeno en el material de la matriz.

El documento US 2011/171364 describe pastas a base de nanotubos de carbono y métodos para fabricar y usar las mismas. Los nanotubos de carbono se dispersan mediante molienda; la pasta resultante tiene una escala de Hegman superior a 7. Las pastas pueden usarse como mejora de la electro-conductividad en dispositivos electrónicos tales como baterías, capacitores, electrodos u otros dispositivos que necesiten pasta de alta conductividad.

El documento EP 2 163 517 describe un nanocompuesto de óxido metálico de transición /nanotubos de carbono de paredes múltiples y su método de preparación, y particularmente un nanocompuesto que se prepara en una forma compuesta de un nanotubo de carbono de paredes múltiples unidimensional que transmite electrones y relaja el estrés (MWCNT) y un óxido metálico de transición de tipo nanopolvo de dimensión cero que permite la alta capacidad, donde un óxido metálico de transición que se prepara mediante síntesis de urea se dispersa uniformemente en un nanotubo de carbono mediante un tensioactivo, y su método de preparación. Por tanto, el nanocompuesto preparado supuestamente puede aplicarse a un dispositivo electroquímico tal como una batería secundaria de litio y un supercapacitor.

El documento JP 2007 311279 describe una batería secundaria de solución electrolítica no acuosa con un electrodo positivo, un electrodo negativo que tiene los materiales activos del electrodo negativo capaces de almacenar y liberar de manera reversible iones de litio, y una solución electrolítica no acuosa, y los materiales activos del electrodo negativo se constituyen al adherir los materiales carbonosos en los que se adsorbe un tensioactivo en al menos una parte de la superficie de óxido metálico u óxido semimetálico en una parte de la superficie.

Los intentos para dispersar las nanopartículas de carbono han incluido el uso de nanotubos funcionalizados con grupos magnéticamente sensibles, que incluye los nanotubos recubiertos de Ni. Sin embargo, este enfoque falló ya que se encontró que los nanotubos funcionalizados sufren una disminución en la conductividad eléctrica, la resistencia y otras propiedades mecánicas, en parte debido al hecho de que una vez funcionalizados, la estructura conjugada de los nanotubos se rompe, lo que resulta en cambios en las propiedades de la superficie.

Por lo tanto, sigue siendo un serio desafío técnico dispersar de manera efectiva y eficiente los nanotubos de carbono en una integración no agregante, preferentemente homogénea y uniforme, con óxidos metálicos y/o partículas de metal y/o silicio y/u óxidos de silicio, que proporcione de esta manera materiales que tengan propiedades de conductividad eléctrica consistentes y/o capacitancia mejorada para sistemas de almacenamiento de energía de alto rendimiento.

Existe la necesidad de métodos novedosos para desarrollar una integración esencialmente homogénea y uniforme de nanopartículas de carbono eléctricamente conductoras tal como nanotubos y grafeno para electrodos de alto rendimiento de tal manera que la integridad y funcionalidad del electrodo no se afecten por cambios de volumen en el componente absorbente de ion. Esto potencialmente mejoraría significativamente la capacidad, el rendimiento y la vida útil de los sistemas de almacenamiento de energía. En una de las modalidades descritas a continuación, las nanopartículas de carbono se integran con al menos uno de metales, óxidos metálicos, silicio y/u óxidos de silicio para su uso como electrodos.

#### Breve Resumen de la Invención

El electrodo y el método de acuerdo con la presente invención se definen como se establece en las reivindicaciones. Los electrodos descritos en la presente descripción comprenden nanopartículas de carbono, al menos uno de partículas metal, óxido metálico, metaloide y/o de óxido metaloide, un tensioactivo para unir las nanopartículas de carbono a al menos uno de partículas de metal, óxido metálico, metaloide y/o de óxido metaloide para formar una composición de electrodo y un aglutinante para formar una película con la composición de electrodo. Los electrodos pueden tener una capacidad específica de al menos 450 mAh/g de material activo cuando se cicla a una velocidad de carga/descarga de aproximadamente 0,1 C.

#### Breve Descripción de los Dibujos

La Figura 1 muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanopartículas de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dispersas y unidas a las nanofibras de carbono sin agregación sustancial. El tensioactivo usado fue dodecilbencenosulfonato de sodio.

La Figura 2 muestra una imagen de SEM de nanopartículas de silicio (Si) dispersas y unidas a las nanofibras de carbono sin agregación sustancial. El tensioactivo usado fue bromuro de cetiltrimetilamonio.

La Figura 3 muestra una imagen de SEM de nanopartículas de silicio (Si) dispersas y unidas en los nanotubos de carbono de pared simple (C-SWNT) sin agregación sustancial. El tensioactivo usado fue bromuro de cetiltrimetilamonio.

La Figura 4 muestra una imagen de SEM de nanopartículas de silicio (Si) dispersas y unidas a los nanotubos de carbono de pared simple (C-SWNT) sin agregación sustancial. El tensioactivo usado fue cloruro de bencetonio.

La Figura 5 muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nanopartículas de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dispersas y unidas al grafeno sin agregación sustancial. El tensioactivo usado fue dodecilbencenosulfonato de sodio.

La Figura 6 muestra una imagen de TEM de nanopartículas de silicio (Si) dispersas y unidas al grafeno sin agregación sustancial. El tensioactivo usado fue cloruro de bencetonio.

La Figura 7 es un diagrama en sección transversal de una batería de iones de litio de película delgada en donde el ánodo y/o el cátodo tienen una composición de electrodo como se describe en la presente descripción.

La Figura 8 es un gráfico que muestra la capacidad específica medida a partir del ciclo de descarga (por unidad de masa de material activo) durante múltiples ciclos (carga/descarga) para un electrodo en el que no se incluyó

tensioactivo en la formulación y que comprende nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mezcladas con nanopartículas de grafeno como los materiales activos.

5 La Figura 9 es un gráfico que muestra la capacidad específica medida a partir del ciclo de descarga (por unidad de masa de material activo) durante 94 ciclos (carga/descarga) para un material de ánodo en el que se usó tensioactivo de dodecibencenosulfonato de sodio en la preparación del material, y que comprende nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  combinadas con nanopartículas de grafeno como los materiales activos.

10 La Figura 10 es un gráfico que muestra la capacidad específica medida a partir del ciclo de descarga (por unidad de masa de material activo) durante 23 ciclos (carga/descarga) para un material de ánodo en el que se usó un tensioactivo de bromuro de bencilododecil dimetilamonio en la preparación del material, y que comprende nanopartículas de silicio combinadas con nanotubos de carbono como los materiales activos.

15 La Figura 11 es un diagrama de flujo que ilustra un método de ejemplo para formar un electrodo para una celda de batería electroquímica.

### Descripción Detallada de la(s) Modalidad(es)

20 Las presentes composiciones de electrodos tienen alta capacidad y alto rendimiento en sistemas de almacenamiento de energía. Las composiciones de electrodos descritas actualmente comprenden nanopartículas o nanotubos de carbono unidos a óxidos metálicos, partículas de metal, partículas de metaloides y/u óxidos metaloides en una dispersión no agregante, preferentemente homogénea y uniforme.

25 Los intervalos mencionados se destinan a identificar todos los números enteros y fracciones que abarcan los intervalos.

### Composiciones de Electrodos

30 Los nanomateriales de carbono no agregantes, preferentemente dispersos de manera homogénea, tales como nanotubos de carbono con óxidos metálicos, partículas de metal, metaloides y/o de óxidos metaloides proporcionan diversos beneficios sobre otros materiales para su uso en electrodos. Se cree que la dispersión de nanopartículas sin agregación mejora el flujo de iones o electrones y proporciona una estructura más ordenada que mejora diversas propiedades mecánicas y eléctricas. Esto puede resultar en propiedades estructurales mejoradas del material como un todo y, por lo tanto, propiedades físicas mejoradas, que incluyen, entre otras, conductividad eléctrica, conductividad

35 térmica, módulo de tracción aumentado (rigidez), módulo de flexión, resistencia a la tracción, resistencia a la flexión, elasticidad, y dureza. Además, la dispersión e integración previene o al menos reduce la agregación entre las nanopartículas y conduce a características físicas mejoradas de los constituyentes unidos.

40 Los componentes en las presentes composiciones de electrodos pueden seleccionarse en base a sus propiedades de estabilidad, solubilidad, termofísicas, eléctricas, mecánicas, tamaño y potencial zeta (por ejemplo, carga superficial).

45 Los valores de pH particulares pueden facilitar la dispersión de las nanopartículas y unir las nanopartículas de carbono a óxidos metálicos y/o partículas de metal, y sus combinaciones. En una modalidad, si el o los tensioactivos tienen una carga neta negativa, el pH del fluido de nanopartículas es mayor que aproximadamente 5. En otra modalidad, si el o los tensioactivos tienen una carga neta positiva, el pH de la mezcla de nanopartículas/material huésped en el disolvente es menor que aproximadamente 10.

### Nanopartículas de Carbono

50 Las nanopartículas de carbono se incluyen en las presentes composiciones de electrodos. Las nanopartículas de carbono tienen una alta conductividad eléctrica, que a menudo supera la de los materiales de metal. Las nanopartículas de carbono son inclusivas de nanopartículas, incluyendo las nanofibras submicrónicas. Muchas formas de nanopartículas de carbono son adecuadas para su uso en las presentes composiciones, que incluyen nanopartículas de carbono activado, nanopartículas de carbono porosas, nanotubos de carbono, fullerenos, grafito, grafeno, nanofibras y sus combinaciones.

55

60 Los nanotubos de carbono (CNT), tienen un alto coeficiente de transferencia de calor y una alta conductividad térmica, que a menudo supera a los de los materiales de metal. Por ejemplo, los C-SWNT pueden exhibir un valor de conductividad térmica tan alto como 2000-6000 W/m-K bajo circunstancias ideales. Pueden usarse muchas formas de los CNT en las presentes composiciones, que incluyen los C-SWNT, C-MWNT, nanofibras de carbono huecas y sus combinaciones.

65 En muchos nanotubos, particularmente los CNT, el elemento estructural básico es un hexágono, que es el mismo que se encuentra en el grafito. En base a la orientación del eje del tubo con respecto a la red hexagonal, un nanotubo puede tener tres configuraciones diferentes: sillón, zigzag y quiral (también conocido como espiral). En una configuración de sillón, el eje del tubo es perpendicular a dos de los seis enlaces carbono-carbono de la red hexagonal.

En una configuración en zigzag, el eje del tubo es paralelo a dos de los seis enlaces carbono-carbono de la red hexagonal. Ambas configuraciones son aquirales. En una configuración quiral, el eje del tubo forma un ángulo distinto de 90 o 180 grados con uno de los seis enlaces carbono-carbono de la red hexagonal. Los nanotubos de estas configuraciones exhiben a menudo diferentes propiedades físicas y químicas. Por ejemplo, un nanotubo de sillón suele ser metálico, mientras que un nanotubo en zigzag puede ser metálico o semiconductor en dependencia del diámetro del nanotubo. Se espera que las tres configuraciones diferentes sean muy buenas conductoras térmicas a lo largo del eje del tubo, exhibiendo una propiedad que se conoce como "conducción balística", pero buenas aislantes lateralmente al eje del tubo.

Además de la estructura hexagonal común, el cilindro de moléculas de nanotubos también puede contener anillos de otros tamaños, tales como pentágono, heptágono y octágono. El reemplazo de algunos hexágonos regulares con otras estructuras de anillo, tales como pentágonos y/o heptágonos, puede hacer que los cilindros se doblen, giren o cambien de diámetro y, por lo tanto, conduzcan a algunas estructuras interesantes tales como uniones en Y, T y X, y diferentes actividades químicas. Esas diversas variaciones y configuraciones estructurales pueden encontrarse tanto en SWNT como en MWNT.

Los nanotubos usados en las presentes composiciones de electrodos pueden tener la configuración de sillón, zigzag, quiral o sus combinaciones. Los nanotubos también pueden contener elementos estructurales distintos al hexágono, tales como pentágono, heptágono, octágono o sus combinaciones.

Otra variación estructural de las moléculas MWNT es la disposición de múltiples nanotubos. Un C-MWNT ilustrativo es como una pila de láminas de grafeno enrolladas en cilindros concéntricos con cada pared paralela a un eje central. Sin embargo, los tubos también pueden disponerse de modo que se forme un ángulo entre los planos basales de grafito y el eje del tubo. Tal MWNT, ya sea a base de carbono o no, se conoce como estructuras de cono apilado, de cheurón, de bambú, de cono de helado o de cono apilado. Un MWNT de cono apilado puede alcanzar un diámetro de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . A pesar de estas variaciones estructurales, muchos tipos de MWNT son adecuados para su uso en las presentes composiciones.

Los nanotubos que se usan también pueden encapsular otros elementos y/o moléculas dentro de sus estructuras tubulares encerradas. Dichos elementos incluyen Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Mo, Ta, Au, Th, La, Ce, Pr, Nb, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Mo, Pd, Sn y W. Dichas moléculas incluyen aleaciones de estos elementos tales como aleaciones de cobalto con S, Br, Ph, Pt, Y, Cu, B y Mg, y compuestos tales como carburos tales como TiC y MoC. La presencia de estos elementos, aleaciones y compuestos dentro de la estructura del núcleo de los nanotubos puede mejorar las diversas propiedades, tales como la conductividad térmica y/o eléctrica.

Los nanotubos están disponibles comercialmente a partir de una variedad de fuentes. Hay muchas publicaciones disponibles con suficiente información para permitir fabricar nanotubos con las estructuras y propiedades deseadas. Las técnicas comunes son la descarga de arco, la ablación con láser, la deposición química de vapor y la síntesis de llama. La deposición química de vapor se ha mostrado muy prometedora al poder producir mayores cantidades de nanotubos a menor costo. Esto generalmente se hace al hacer reaccionar un gas que contiene carbono, tal como acetileno, etileno o etanol, con una partícula de catalizador metálico, tal como cobalto, níquel o ión, a temperaturas superiores a 600 °C.

La selección de un nanotubo particular depende de varios factores. Los factores incluyen propiedades físicas deseadas, tales como conductividad eléctrica y térmica, masa y resistencia a la tracción; rentabilidad; solubilidad; y características de dispersión y sedimentación. En algunas modalidades de los presentes materiales, los nanotubos seleccionados comprenden, consisten o consisten esencialmente en los CNT. En otras modalidades o las mismas modalidades, los nanotubos comprenden, consisten o consisten esencialmente en los SWNT. En otras modalidades, los nanotubos comprenden, consisten o consisten esencialmente en nanotubos de paredes múltiples (MWNT). En otras modalidades adicionales, los nanotubos comprenden, consisten o consisten esencialmente en CNT que se funcionalizan químicamente.

En otras modalidades, las nanopartículas de carbono son grafeno de una sola capa, bicapa o multicapa. En otras modalidades adicionales, las nanopartículas de carbono pueden ser óxido de grafeno de una sola capa, bicapa o multicapa u otro grafeno funcionalizado.

En algunas modalidades, las presentes composiciones comprenden entre aproximadamente el 5% en peso y 95% en peso de nanopartículas de carbono. En algunas modalidades, las presentes composiciones comprenden entre aproximadamente 10% en peso y 75% en peso de nanopartículas de carbono. En algunas modalidades, las presentes composiciones comprenden entre aproximadamente 15% en peso y 50% en peso de nanopartículas de carbono.

#### **Partículas de Óxido Metálico**

Las presentes composiciones de electrodos pueden comprender además partículas de óxido metálico. En determinadas modalidades, las partículas de óxido metálico son nanopartículas. Una nanopartícula de óxido metálico es una partícula a nanoescala que comprende uno o más óxidos metálicos. Los óxidos metálicos adecuados incluyen,

entre otros,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Además, salvo que se especifique, la fórmula química de una nanopartícula representa cualquiera de las posibles formas cristalinas y/o, donde corresponda, una forma amorfa. Por ejemplo, la fórmula química  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puede representar óxido de aluminio alfa, beta o gamma, o sus combinaciones.

En algunas modalidades de las presentes composiciones, las partículas de óxido metálico tienen un punto de pH de carga cero (pHpzc) de entre 6 y 10, 7 y 10, 8 y 10, y 9 y 10, por ejemplo. Los óxidos metálicos ilustrativos,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , tienen un pHpzc entre aproximadamente 6 y aproximadamente 10. El silicio tiene un pHpzc entre aproximadamente 4 y aproximadamente 5. El "pHpzc" se refiere al valor de pH de un fluido que contiene las partículas de óxido metálico, partículas de metal, partículas de metaloide y/o partículas de óxido metaloide en el que las partículas de óxido metálico, partículas de metal, partículas de metaloide y/o partículas de óxido metaloide exhiben una carga superficial neutra.

En algunas modalidades de las presentes composiciones, los óxidos metálicos se encuentran entre aproximadamente el 5% en peso y el 95% en peso de la composición. En algunas modalidades, los óxidos metálicos se encuentran entre aproximadamente el 10% en peso y el 90% en peso de la composición. En algunas modalidades, los óxidos metálicos se encuentran entre aproximadamente el 15% en peso y el 85% en peso de la composición.

#### Partículas de Metal

Las presentes composiciones de electrodos pueden comprender además partículas de metal. En algunas modalidades, las partículas de metal pueden ser nanopartículas. Las partículas de metal adecuadas incluyen, entre otras, lantánidos (por ejemplo, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio), cobalto, vanadio, manganeso, niobio, hierro, níquel, cobre, titanio, circonio, estaño, otros metales de tierras raras tales como escandio e itrio, y combinaciones y aleaciones de los metales y/u óxidos metálicos antes mencionados. En algunas modalidades de los presentes materiales, las partículas de metal incluyen, entre otras,  $\text{NdFeB}$ ,  $\text{Fe}$  y  $\text{Ni}$ .

En algunas modalidades de las presentes composiciones de electrodos, las partículas de metal se encuentran entre aproximadamente el 5% en peso y el 95% en peso de la composición. En algunas modalidades, los óxidos metálicos se encuentran entre aproximadamente el 10% en peso y el 90% en peso de la composición. En algunas modalidades, los óxidos metálicos se encuentran entre aproximadamente el 15% en peso y el 85% en peso de la composición.

#### Partículas de Metaloides

Las presentes composiciones de electrodos pueden comprender además partículas de metaloides. En algunas modalidades, las partículas de metaloides pueden ser nanopartículas. Las partículas de metaloide adecuadas incluyen, entre otras, boro, silicio, germanio, telurio y óxidos, combinaciones y aleaciones de los metaloides antes mencionados. Los óxidos de metaloides adecuados incluyen, entre otros,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{TeO}_2$  y/o, donde corresponda, formas amorfas. Además, a menos que se especifique, la fórmula química de una nanopartícula representa cualquiera de las posibles formas cristalinas. Por ejemplo, la fórmula química  $\text{B}_2\text{O}_3$  puede representar óxido de boro alfa o beta, o sus combinaciones.

En algunas modalidades de las presentes composiciones de electrodos, las partículas de metaloide se encuentran entre aproximadamente el 5% en peso y el 95% en peso de la composición. En algunas modalidades, los óxidos metálicos se encuentran entre aproximadamente el 10% en peso y el 90% en peso de la composición. En algunas modalidades, los óxidos metálicos se encuentran entre aproximadamente el 15% en peso y el 85% en peso de la composición.

#### Tensioactivos

Los tensioactivos son moléculas o grupos de moléculas que tienen actividad superficial, que incluyen agentes humectantes, dispersantes, emulsionantes, detergentes y agentes espumantes. Puede usarse una variedad de tensioactivos en la preparación de los presentes materiales como dispersante para facilitar la dispersión uniforme de nanopartículas en el material y/o para mejorar la estabilización de dicha dispersión. Típicamente, los tensioactivos usados contienen un grupo hidrocarburo no polar lipófilo y un grupo hidrófilo funcional polar. El grupo funcional polar puede ser un carboxilato, éster, amina, amida, imida, hidroxilo, éter, nitrilo, fosfato, sulfato o sulfonato. Los tensioactivos pueden usarse solos o combinarse. En consecuencia, una combinación de tensioactivos puede incluir tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, zwitteriónicos, anfóteros y anfófilicos, siempre que haya una carga neta positiva o negativa en las regiones principales de la población de moléculas de tensioactivo. En muchos casos, se usa un único tensioactivo cargado negativamente o cargado positivamente en la preparación de las presentes composiciones de electrodos.

En consecuencia, un tensioactivo usado en la preparación de las presentes composiciones de electrodos puede ser aniónico, que incluye, entre otros, sulfonatos tales como alquil sulfonatos, alquilbenceno sulfonatos, alfa olefina sulfonatos, parafina sulfonatos y alquil éster sulfonatos; sulfatos tales como alquil sulfatos, alquil alcoxi sulfatos y

alquilsulfatos alcoxilados; fosfatos tales como monoalquilfosfatos y dialquilfosfatos; fosfonatos; carboxilatos tales como ácidos grasos, alcoxicarboxilatos de alquilo, sarcosinatos, isetionatos y tauratos. Ejemplos específicos de carboxilatos son oleato de sodio, cocoil isetionato de sodio, metil oleoil taurato de sodio, laureth carboxilato de sodio, tridecet carboxilato de sodio, lauril sarcosinato de sodio, lauroil sarcosina y cocoil sarcosinato. Los ejemplos específicos de sulfatos incluyen dodecilsulfato de sodio (SDS), laurilsulfato de sodio, laureth sulfato de sodio, trideceth sulfato de sodio, tridecilsulfato de sodio, cocilsulfato de sodio y monoglicérido láurico sulfato de sodio.

Los tensioactivos de sulfonato adecuados incluyen, entre otros, alquilsulfonatos, arilsulfonatos, monoalquil y dialquil sulfosuccinatos, y monoalquil y dialquil sulfosuccinatos. Cada grupo alquilo contiene independientemente aproximadamente de dos a veinte carbonos y también puede etoxilarse con hasta aproximadamente 8 unidades, preferentemente hasta aproximadamente 6 unidades, en promedio, por ejemplo, 2, 3 o 4 unidades, de óxido de etileno, por cada grupo alquilo. Ejemplos ilustrativos de alquil y arilsulfonatos son tridecibencenosulfonato de sodio (STBS) y dodecibencenosulfonato de sodio (SDBS).

Los ejemplos ilustrativos de sulfosuccinatos incluyen, entre otros, copoliol sulfosuccinato de dimeticona, sulfosuccinato de diamilo, sulfosuccinato de dicapril, sulfosuccinato de dicitlohexilo, sulfosuccinato de diheptilo, sulfosuccinato de dihexilo, sulfosuccinato de diisobutil, sulfosuccinato de deoctilo, sulfosuccinato pareth C12-15, sulfosuccinato de cetearilo, sulfosuccinato de cocopoliglucosa, sulfosuccinato de coco butil glucet-10, sulfosuccinato de deceth-5, sulfosuccinato de deceth-6, dihidroxietil sulfosuccinilundecilenato, sulfosuccinato de glicérido de semilla de algodón hidrogenado, sulfosuccinato de isodecilo, sulfosuccinato de isostearilo, sulfosuccinato laneth-5, laureth sulfosuccinato, laureth-12 sulfosuccinato, laureth-6 sulfosuccinato, laureth-9 sulfosuccinato, lauril sulfosuccinato, nonoxinol-10 sulfosuccinato, oleth-3 sulfosuccinato, oetil sulfosuccinato, PEG-10 laurilcitrato sulfosuccinato, sitoseret-14 sulfosuccinato, estearil sulfosuccinato, sebo, sulfosuccinato de tridecilo, ditridecil sulfosuccinato, ricinosulfosuccinato de bisglicol, di(1,3-di-metilbutil) sulfosuccinato y copoliol sulfosuccinatos de silicona.

Los ejemplos ilustrativos de sulfosuccinamatos incluyen, entre otros, sulfosuccinato de lauramido-MEA, sulfosuccinato de oleamido PEG-2, MIPA-sulfosuccinato de cocamido, sulfosuccinato de cocamido PEG-3, MEA-sulfosuccinato de isostearamido, MIPA-sulfosuccinato de isostearamido, MEA-sulfosuccinato de lauramido, sulfosuccinato de lauramido PEG-2, sulfosuccinato de lauramido PEG-5, MEA-sulfosuccinato de miristamido, MEA-sulfosuccinato de oleamido, PIPA-sulfosuccinato de oleamido, sulfosuccinato de oleamido PEG-2, sulfosuccinato de palmitamido PEG-2, sulfosuccinato de palmitamido PEG-2, MIPA-sulfosuccinato de cocamido PEG-4, MEA-sulfosuccinato de ricinoleamido, MEA-sulfosuccinato de estearamido, estearil sulfosuccinamato, MEA-sulfosuccinato de tallamido, sulfosuccinamato de sebo, MEA-sulfosuccinato de seboamido, MEA-sulfosuccinato undecilenamido, sulfosuccinato de undecilenamido PEG-2, MEA-sulfosuccinato de germamido de trigo, y sulfuccinoto de germamido de trigoPEG-2.

Algunos ejemplos de sulfonatos comerciales son AEROSOL® OT-S, AEROSOL® OT-MSO, AEROSOL® TR70% (Cytec Inc., West Paterson, NJ), NaSul CA-HT3 (King Industries, Norwalk, Conn.) y C500 (Crompton Co., West Hill, Ontario, Canadá). El AEROSOL® OT-S es dioctil sulfosuccinato de sodio en destilado de petróleo. El AEROSOL® OT-MSO también contiene dioctil sulfosuccinato de sodio. El AEROSOL® TR70% es bistridecilsulfosuccinato de sodio en una mezcla de etanol y agua. El NaSul CA-HT3 es un complejo de carboxilato/dinonilnaftaleno sulfonato de calcio. El C500 es un sulfonato de calcio soluble en aceite.

Alquilo o grupos o alquilo se refieren a hidrocarburos saturados que tienen uno o más átomos de carbono, que incluyen los grupos alquilo de cadena lineal (por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etc.), grupos alquilo cíclicos (o grupos cicloalquilo o alicíclicos o carbocíclicos) (por ejemplo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, etc.), grupos alquilo de cadena ramificada (por ejemplo, isopropilo, terc-butilo, sec-butilo, isobutilo, etc.) y grupos alquilo sustituidos con alquilo (por ejemplo, grupos cicloalquilo sustituidos con alquilo y grupos alquilo sustituidos con cicloalquilo).

El alquilo puede incluir tanto alquilos no sustituidos como alquilos sustituidos. Los alquilos sustituidos se refieren a grupos alquilo que tienen sustituyentes que reemplazan uno o más hidrógenos en uno o más carbonos del esqueleto hidrocarbonado. Dichos sustituyentes pueden incluir, alquenilo, alquinilo, halógeno, hidroxilo, alquilcarbonilo, arilcarbonilo, alcoxicarbonilo, ariloxi, ariloxicarbonilo, carboxilato, alquilcarbonilo, arilcarbonilo, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, alquilcarbonilo, dialquilaminocarbonilo, alquitiocarbonilo, alcóxilo, fosfato, fosfonato, fosfinato, aciano, aminado (que incluyen alquil amino, dialquilamino, arilamino, diarilamino y alquilarilamino), acilamino (que incluyen alquilcarbonilamino, arilcarbonilamino, carbamoilo y ureido), imino, sulfhidrilo, alquiltio, ariltio, tiocarboxilato, sulfatos, alquonilsulfino, sulfonatos, sulfamoilo, sulfonamida, nitro, trifluorometilo, ciano, azido, heterocíclicos, alquilarilo o grupos aromáticos (que incluyen los heteroaromáticos).

En algunas modalidades, los alquilos sustituidos pueden incluir un grupo heterocíclico. Los grupos heterocíclicos incluyen estructuras de anillos cerradas análogas a los grupos carbocíclicos en los que uno o más de los átomos de carbono en el anillo es un elemento distinto del carbono, por ejemplo, nitrógeno, azufre u oxígeno. Los grupos heterocíclicos pueden saturarse o insaturarse. Los grupos heterocíclicos ilustrativos incluyen aziridina, óxido de etileno (epóxidos, oxiranos), tiirano (episulfuros), dioxirano, azetidina, oxetano, tietano, dioxetano, ditietano, azolidina, pirrolidina, pirrolina, oxolano, dihidrofurano y furano.



Para un tensioactivo aniónico, el contraión es típicamente sodio pero alternativamente puede ser potasio, litio, calcio, magnesio, amonio, aminas (primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias) u otras bases orgánicas. Las aminas ilustrativas incluyen isopropilamina, etanolamina, dietanolamina y trietanolamina. También pueden usarse mezclas de los cationes anteriores.

Un tensioactivo usado en la preparación de los presentes materiales puede ser catiónico. Tales tensioactivos catiónicos incluyen, entre otros, compuestos que contienen piridinio y aminas orgánicas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias. Para un tensioactivo catiónico, el contraión puede ser, por ejemplo, cloruro, bromuro, metosulfato, etosulfato, lactato, sacarinato, acetato y fosfato. Los ejemplos de aminas catiónicas incluyen amina oleil/estearil polietoxilada, amina de sebo etoxilada, cocoalquilamina, oleilamina y amina alquil de sebo, así como sus mezclas.

Ejemplos de aminas cuaternarias con un solo grupo alquilo largo son bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), bromuro de bencilododecildimetilamonio (BddaBr), cloruro de bencildimetilhexadecilamonio (BdhaCl), bromuro de dodeciltrimetilamonio, bromuro de miristil trimetilamonio, cloruro de estearil dimetil bencil amonio, cloruro de oleil dimetil bencil amonio, metosulfato de lauril trimetilamonio (también conocido como metosulfato de cocotrimonio), dihidrogenofosfato de cetil-dimetil hidroxietil amonio, cloruro de bassamidopropilmonio, cloruro de cocotrimonio, cloruro de diestearildimonio, cloruro de germen de trigo-amidopropalmonio, metosulfato de estearil octildimonio, cloruro de isostearaminopropal-konium, cloruro de dihidroxipropil PEG-5 linoleamonio, cloruro de estearmonio PEG-2, cloruro de behentrimonio, cloruro de dicetil dimonio, cloruro de sebo trimonio y etosulfato de behenamidopropiletildimonio.

Ejemplos de aminas cuaternarias con dos grupos alquilo largos son bromuro de didodecil dimetilamonio (DDAB), cloruro de diestearildimonio, cloruro de dicetil dimonio, metosulfato de estearil octildimonio, metosulfato de palmoiletil hidroxietilmonio dihidrogenado, metosulfato de palmoiletil hidroxietilmonio dihidrogenado, metosulfato de dipalmitoiletil hidroxietilmonio metosulfato de dioleoítelio hidroxietilmonio, y cloruro de hidroxipropil diestearildimonio.

Los compuestos de amonio cuaternario de derivados de imidazolina incluyen, por ejemplo, cloruro de isoestearil bencilimidonio, cloruro de cocoil bencil hidroxietil imidazolinio, fosfato de cloruro de cocoil hidroxietilimidazolinio PG y cloruro de estearil hidroxietilimidonio. También pueden usarse otros compuestos heterocíclicos de amonio cuaternario, tales como cloruro de dodecilpiridinio, clorhidrato de amprolio (AH) y clorhidrato de bencetonio (BH).

Un tensioactivo usado en la preparación de los presentes materiales puede ser no iónico, que incluye, entre otros, ésteres de ácido carboxílico de óxido de polialquileño, ésteres de ácidos grasos, alcoholes grasos, alcoholes grasos etoxilados, poloxámeros, alcanolamidas, alcanolamidas alcoxiladas, polietilenglicol monoalquiléter y alquil polisacáridos. Los ésteres de ácido carboxílico de óxido de polialquileño tienen uno o dos restos de éster carboxílico, cada uno con aproximadamente de 8 a 20 carbonos, y un resto de óxido de polialquileño que contiene aproximadamente de 5 a 200 unidades de óxido de alquileño. Un alcohol graso etoxilado contiene un resto de óxido de etileno que contiene aproximadamente de 5 a 150 unidades de óxido de etileno y un resto de alcohol graso con aproximadamente 6 a aproximadamente 30 carbonos. El resto de alcohol graso puede ser cíclico, lineal o ramificado y saturado o insaturado. Algunos ejemplos de alcoholes grasos etoxilados incluyen éteres de etilenglicol de alcohol olet, alcohol estearétilico, alcohol laurílico y alcohol isocetílico. Los poloxámeros son copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, que tienen de aproximadamente 15 a aproximadamente 100 moles de óxido de etileno. Los tensioactivos de alquilpolisacárido ("APS") (por ejemplo, alquilpoliglicósidos) contienen un grupo hidrófobo con aproximadamente 6 a aproximadamente 30 carbonos y un polisacárido (por ejemplo, poliglicósido) como el grupo hidrófilo. Un ejemplo de tensioactivo no iónico comercial es FOA-5 (Octel Starreon LLC., Littleton, Colorado).

Ejemplos específicos de tensioactivos no iónicos adecuados incluyen alcanolamidas tales como cocamida dietanolamida ("DEA"), cocamida monoetanolamida ("MEA"), cocamida monoisopropanolamida ("MIPA"), cocamida MEA PEG-5, lauramida DEA y lauramida MEA; óxidos de alquilamina tales como óxido de lauramina, óxido de cocamina, óxido de cocamidopropilamina y óxido de lauramidopropilamina; laurato de sorbitán, diestearato de sorbitán, ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos tales como ácido láurico, ácido isoesteárico y diestearato PEG-150; alcoholes grasos o alcoholes grasos etoxilados tales como alcohol laurílico, alquilpoliglicósidos tales como decilglucósido, laurilglucósido y coco glucósido.

Un tensioactivo usado en la preparación de los presentes materiales puede ser zwitteriónico, que tiene una carga formal positiva y negativa en la misma molécula. El grupo de carga positiva puede ser amonio cuaternario, fosfonio o sulfonio, mientras que el grupo de carga negativa puede ser carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato. De manera similar a otras clases de tensioactivos, el resto hidrófobo puede contener una o más cadenas alifáticas largas, lineales, cíclicas o ramificadas de aproximadamente 8 a 18 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de tensioactivos zwitteriónicos incluyen alquil betáinas tales como cocodimetil carboximetil betaina, lauril dimetil carboximetil betaina, lauril dimetil alfa-carboxietil betaina, cetil dimetil carboximetil betaina, lauril bis-(2-hidroxietil) carboximetil betaina, estearil bis-(2-hidroxipropileno) carboximetil betaina, oleildimetil gamma-carboxipropil betaina y lauril bis-(2-hidroxipropil) alfacarboxietil betaina, amidopropil betáinas; y alquilsultáinas tales como cocodimetil sulfopropil betaina, estearidimetil sulfopropil betaina, lauril dimetil sulfoetil betaina, lauril bis-(2-hidroxietil) sulfopropil betaina y alquilamidopropilhidroxisultáinas.

Un tensioactivo usado en la preparación de los presentes materiales puede ser anfótero. Ejemplos de tensioactivos anfóteros adecuados incluyen sales de amonio o amonio sustituido de alquil anfocarboxiglicinatos y alquil anfocarboxipropionatos, alquil anfodipropionatos, alquil anfodiacetatos, alquil anfoglicinatos y alquil anfopropionatos, así como también alquil iminopropionatos, alquil iminodipropionatos, y anfopropilsulfonatos. Los ejemplos específicos son cocoanfoacetato, cocoanfopropionato, cocoanfodiacetato, lauroanfoacetato, lauroanfodiacetato, lauroanfodipropionato, lauroanfodiacetato, cocoanfopropil sulfonato, caproanfodiacetato, caproanfoacetato, caproanfodipropionato y estearomfoacetato.

Un tensioactivo usado en la preparación de los presentes materiales también puede ser un polímero tal como poliisobutenil succinimidas y succinatos N-sustituídos, copolímeros de alquil metacrilato vinil pirrolidinona, copolímeros de alquil metacrilato-dialquilaminoetil metacrilato, copolímeros de alquilmetacrilato de polietilenglicol metacrilato, poliestearamidas y polietilenimina.

Un tensioactivo usado en la preparación de los presentes materiales puede ser un dispersante a base de aceite, que incluye alquilsuccinimida, ésteres de succinato, aminas de alto peso molecular y derivados de base de Mannich y ácido fosfórico. Algunos ejemplos específicos son poliisobutenil succinimida-polietilenpoliamina, éster poliisobutenil succínico, poliisobutenil hidroxibencil-polietilenpoliamina y bis-hidroxipropilfosforato.

El tensioactivo usado en la preparación de los presentes materiales puede ser una combinación de dos o más tensioactivos del mismo tipo o de tipos diferentes seleccionados del grupo que consiste en tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, zwitteriónicos, anfóteros y anfóliticos. Los ejemplos adecuados de una combinación de dos o más tensioactivos del mismo tipo incluyen, entre otros, una mezcla de dos tensioactivos aniónicos, una mezcla de tres tensioactivos aniónicos, una mezcla de cuatro tensioactivos aniónicos, una mezcla de dos tensioactivos catiónicos, una mezcla de tres tensioactivos catiónicos, una mezcla de cuatro tensioactivos catiónicos, una mezcla de dos tensioactivos no iónicos, una mezcla de tres tensioactivos no iónicos, una mezcla de cuatro tensioactivos no iónicos, una mezcla de dos tensioactivos zwitteriónicos, una mezcla de tres tensioactivos zwitteriónicos, una mezcla de cuatro tensioactivos zwitteriónicos, una mezcla de dos tensioactivos anfóteros, una mezcla de tres tensioactivos anfóteros, una mezcla de cuatro tensioactivos anfóteros, una mezcla de dos tensioactivos anfóliticos, una mezcla de tres tensioactivos anfóliticos y una mezcla de cuatro tensioactivos anfóliticos.

En las presentes composiciones de electrodos y métodos para su preparación, el tensioactivo se añade a las composiciones como porcentaje en peso de la composición. En una modalidad, el tensioactivo está presente en una cantidad entre aproximadamente 0,01% en peso y 10% en peso de la composición final. En otra modalidad, el tensioactivo está presente en una cantidad entre aproximadamente 0,1% en peso y 5% en peso de la composición final. En otra modalidad adicional, el tensioactivo se añade en una cantidad entre aproximadamente el 0,5% en peso y el 3% en peso de la composición final.

### **Aglutinantes**

Las presentes composiciones de electrodos pueden incluir uno o más aglutinantes adecuados para su incorporación en un electrodo para permitir o facilitar su formación en películas y/o membranas que pueden ser independientes o depositarse en un colector de corriente tal como una hoja de cobre; en el último caso, los aglutinantes proporcionan preferentemente alguna adhesión significativa al colector de corriente. Una membrana proporciona propiedades de barrera selectiva o propiedades de transporte selectivo, mientras que una película es simplemente un sustrato delgado y continuo que puede ser o no poroso y/o flexible. Las presentes composiciones de electrodos pueden prepararse como películas o membranas ya que se diseñan para facilitar la absorción de electrolito. Preferentemente, el aglutinante es electroquímicamente estable y facilita el transporte de iones.

Los aglutinantes pueden ser eléctricamente conductores o eléctricamente no conductores. Los ejemplos incluyen, entre otros, fluoruro de polivinilideno (PVDF), ácido poliacrílico (PAA), carboximetilcelulosa (CMC), polialginato, alcohol polivinílico (PVA), polifluorenos, polímeros de ácido perfluorosulfónico, polietileniminas, poli (acrilonitrilo-co-acrilamida), caucho de poliestirenobutadieno y poli-1,3-butadieno, y sus combinaciones.

En algunas modalidades de las presentes composiciones de electrodos, el aglutinante constituye entre aproximadamente el 0,1% en peso y el 40% en peso de la composición final del electrodo. En algunas modalidades de las presentes composiciones de electrodos, los aglutinantes constituyen entre aproximadamente el 0,5% en peso y el 30% en peso de la composición final del electrodo. En otra modalidad adicional, el aglutinante constituye entre aproximadamente el 1% en peso y el 25% en peso de la composición final del electrodo.

### **Ingredientes Opcionales**

Las presentes composiciones de electrodos también pueden contener uno o más ingredientes opcionales (además de la mezcla de nanopartículas de carbono/partículas de metal o a base de metaloides y el tensioactivo y un aglutinante opcional) para proporcionar otras propiedades y características químicas y físicas deseadas. Además de los componentes opcionales que se describen por separado a continuación, también pueden incluirse en las presentes composiciones muchos otros tipos conocidos de ingredientes opcionales tales como tintes y agentes de liberación de

aire. En general, los ingredientes opcionales se emplean en las composiciones en cantidades menores suficientes para mejorar las características de rendimiento y las propiedades de la composición. Por tanto, las cantidades variarán de acuerdo con el uso previsto y las propiedades de la composición. En algunos casos, el ingrediente puede incluirse en la formulación, pero esencialmente se lava en el proceso de fabricación y queda poco o nada en la composición final.

Los ingredientes opcionales adecuados incluyen, entre otros, promotores de la adhesión, antioxidantes, agentes tamponadores, inhibidores de corrosión, tintes, pigmentos, electrolitos, fluidos, modificadores de fricción, electrolitos, coadyuvantes conductores, materiales hospedantes, inhibidores de incrustaciones, agentes selladores, disolventes, estabilizadores y agentes espesantes.

#### **Promotores de Adhesión y Endurecimiento**

Las presentes composiciones pueden incluir uno o más promotores de adhesión y endurecimiento. Los promotores de adhesión y endurecimiento aumentan la dureza y la adherencia a sustratos, tales como vidrios, metales, obleas de silicio, siliconas amorfas y plásticos. Los ejemplos de promotores de adhesión incluyen complejos de metal de Pd, Mg, W, Ni, Cr, Bi, B, Sn, In y Pt.

#### **Antioxidantes**

Las presentes composiciones pueden incluir uno o más antioxidantes. Los ejemplos de antioxidantes incluyen antioxidantes fenólicos, antioxidantes de aminas aromáticas, antioxidantes fenólicos sulfurados y fosfatos orgánicos. Los ejemplos incluyen 2,6-di-terc-butilfenol, mezclas líquidas de fenoles butilados terciarios, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 4, 4'- metilenbis (2,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-metilenbis (4-metil-6-terc-butilfenol), polialquilfenoles mixtos con puentes de metileno, 4,4'-tiobis (2-metil-6-terc-butilfenol), N, N' -di -sec-butil-p-fenilendiamina, 4-isopropilaminodifenilamina, fenil-alfanaftilamina y fenil-betanaftilamina.

#### **Agentes Tamponadores**

Las presentes composiciones pueden incluir uno o más agentes tamponadores. Los agentes tamponadores pueden seleccionarse de agentes tamponadores conocidos o comúnmente usados. Los agentes tamponadores seleccionados pueden exhibir propiedades tanto anticorrosivas como tamponantes. Ciertas formulaciones, tales como benzoatos, boratos y fosfatos, pueden proporcionar ventajas tanto tamponantes como anticorrosivas. Además, puede usarse una base para ajustar el valor de pH de la composición. Los ejemplos ilustrativos de bases incluyen bases comúnmente conocidas y usadas, por ejemplo, bases inorgánicas tales como KOH, NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Además, puede usarse un ácido para ajustar el valor de pH de la composición. Los ejemplos ilustrativos de ácidos que pueden usarse incluyen ácidos comúnmente conocidos y usados, por ejemplo, ácidos orgánicos que incluyen, entre otros,  $\alpha$ -hidroxiácidos, tales como ácido málico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido glicólico y mezclas de los mismos, y ácidos inorgánicos, que incluyen entre otros ácidos minerales tales como ácido bórico, ácido bromhídrico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido nítrico, ácido perclórico, ácido fosfórico y ácido sulfúrico. En algunas modalidades, el pH estará entre aproximadamente 4 y aproximadamente 11, preferentemente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 10. En otras modalidades, el pH estará entre aproximadamente 5 y aproximadamente 7 o entre aproximadamente 7 y aproximadamente 10. Los valores de pH mencionados anteriormente son para la composición durante la preparación.

#### **Inhibidores de Corrosión**

Las presentes composiciones pueden incluir uno o más inhibidores de corrosión que pueden ser aditivos orgánicos o inorgánicos. Los ejemplos de inhibidores de corrosión orgánicos incluyen ácidos dicarboxílicos alifáticos cortos tales como ácido maleico; ácido succínico y ácido adipico; triazoles tales como benzotriazol y toliltriazol; tiazoles tales como mercaptobenzotriazol; tiadiazoles tales como 2-mercapto-5-hidrocarbilitio-1,3,4-tiadiazoles, 2-mercapto-5-hidrocarbilitio-1,3,4-tiadiazoles, 2,5-bis(hidrocarbilitio)-1,3,4-tiadiazoles y 2,5-(bis)hidrocarbilitio-1,3,4-tiadiazoles; sulfonatos; e imidazolininas. Los ejemplos adicionales de inhibidores de corrosión orgánicos incluyen ácidos dímeros y triméricos, tales como los que se producen a partir de ácidos grasos de aceite de resina, ácido oleico o ácido linoleico; inhibidores de corrosión del ácido alquenilsuccínico y del anhídrido alquenilsuccínico, tales como ácido tetrapropenilsuccínico, anhídrido tetrapropenilsuccínico, ácido tetradecenilsuccínico, anhídrido tetradecenilsuccínico, ácido hexadecenilsuccínico, anhídrido hexadecenilsuccínico; y los semiésteres de ácidos alquenilsuccínicos que tienen de 8 a 24 átomos de carbono en el grupo alquenoil con alcoholes tales como los poliglicoles. Otros inhibidores de corrosión incluyen éter aminas; fosfatos ácidos; aminas; compuestos polietoxilados tales como aminas etoxiladas, fenoles etoxilados y alcoholes etoxilados; imidazolininas; ácidos aminosuccínicos o sus derivados. Los aditivos inorgánicos incluyen boratos, fosfatos, silicatos, nitratos, nitritos y molibdatos.

#### **Inhibidores de Corrosión de Cobre**

Los ejemplos de inhibidores de corrosión de cobre que pueden incluirse en las presentes composiciones incluyen tiazoles tales como 2-mercapto benzotriazol; triazoles tales como benzotriazol, toliltriazol, octiltriazol, deciltriazol y

dodeciltiazol; y tiadiazoles tales como 2-mercapto-5-hidrocarbilitio-1,3,4-tiadiazoles, 2-mercapto-5-hidrocarbilitio-1,3,4-tiadiazoles, 2,5-bis(hidrocarbilitio)-1,3,4-tiadiazoles y 2,5-bis(hidrocarbilitio)-1,3,4-tiadiazoles.

### **Diluyentes**

Las presentes composiciones pueden incluir uno o más diluyentes. Los diluyentes ilustrativos incluyen mono y diglicidil éteres, glicol éter, glicol éter ésteres y glicol éter cetonas, y sus combinaciones. Los diluyentes no se limitan a estos agentes y pueden seleccionarse diluyentes adecuados en base a las propiedades deseadas de la composición.

### **Electrolitos**

Algunas modalidades pueden incluir electrolitos. Los electrolitos son especialmente adecuados para fabricar una batería. Los electrolitos comerciales o usados actualmente son adecuados para su uso con los electrodos. En una modalidad, el electrolito puede comprender además coadyuvantes conductores.

### **Fluidos**

Las modalidades pueden incluir un fluido, que puede ser hidrófilo o hidrófobo. El fluido puede ser un fluido convencional usado en aplicaciones de transferencia térmica y de polímeros.

El fluido puede ser una mezcla de un solo componente o de varios componentes. Por ejemplo, un fluido hidrófilo puede contener agua, etilenglicol y dietilenglicol en diversas proporciones. El fluido hidrófilo puede contener de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 99,9% en volumen de agua, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 99,9% en volumen de etilenglicol y de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 99,9% en volumen de dietilenglicol; y de aproximadamente 20 a aproximadamente 80%, de aproximadamente 40 a aproximadamente 60% o aproximadamente 50% en volumen de agua o etilenglicol. Típicamente, el dietilenglicol constituye un componente menor del fluido hidrófilo, en no más de aproximadamente el 20%, no más de aproximadamente el 10% o no más de aproximadamente el 5% del volumen total.

Los momentos dipolares, también conocidos como momentos dipolares eléctricos, se refieren a una medida de la separación de las cargas eléctricas positivas y negativas en un sistema de cargas, es decir, una medida de la polaridad general del sistema de carga. Se encontró que los fluidos que tienen momentos dipolares más altos dan como resultado una alineación más rápida de las nanopartículas. Por lo tanto, en una modalidad, los fluidos con un momento dipolar al menos o mayor que aproximadamente cero (0), al menos o mayor que aproximadamente uno (1), mayor que o aproximadamente dos (2), mayor que o aproximadamente tres (3), se usan. Ejemplos de fluidos y sus correspondientes momentos dipolares incluyen, hexano (con un momento dipolar de cero (0)), agua (con un momento dipolar de 1,85) y dimetilformamida (DMF) (con un momento dipolar de 3,82).

### **Fluido Hidrófilo**

Los fluidos hidrófilos incluyen líquidos hidrófilos que son miscibles con agua, los ejemplos no limitantes incluyen, entre otros, agua, alcoholes alifáticos, alquilenglicoles, di(alquilen) glicoles, monoalquiléteres de alquilenglicoles o di(alquilen) glicoles, y diversas mezclas de los mismos. Los alcoholes alifáticos adecuados contienen no más de 6 carbonos y no más de 4 hidroxilos, tales como metanol, etanol, isopropanol y glicerol.

Los alquilenglicoles adecuados no contienen más de 5 carbonos, tales como etilenglicol, propilenglicol y 1,2-butilenglicol. En una modalidad particular, el fluido hidrófilo comprende etilenglicol, propilenglicol y mezclas de los mismos. El etilenglicol y el propilenglicol son excelentes agentes anticongelantes y también reducen notablemente el punto de congelación del agua. Los di(alquilen) glicoles adecuados no contienen más de 10 carbonos, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol y dipropilenglicol.

Como se usa en la presente descripción, el término "alquilenglicol" se refiere a una molécula que tiene un resto funcional glicol en su estructura en general, incluyendo alquilenglicol, alquilenglicoles, di(alquilen) glicoles, tri(alquilen) glicoles, tetra(alquilen) glicoles y sus diversos derivados, tales como éteres y ésteres carboxílicos.

### **Fluido Hidrófobo**

Los fluidos hidrófobos se pueden seleccionar de una amplia variedad de aceites orgánicos bien conocidos (también conocidos como aceites base), incluidos destilados de petróleo, aceites de petróleo sintéticos, grasas, geles, composición polimérica soluble en aceite, aceites vegetales y sus combinaciones. Los destilados de petróleo, también conocidos como aceites minerales, generalmente incluyen parafinas, naftenos y aromáticos.

Los aceites de petróleo sintéticos son la clase principal de lubricantes ampliamente usados en diversas industrias. Algunos ejemplos incluyen alquilarilos tales como dodecibencenos, tetradecebencenos, dinonibencenos y di-(2-etilhexil) bencenos; polifenilos tales como bifenilos, terfenilos y polifenilos alquilados; fluorocarbonos tales como policlorotrifluoroetilenos y copolímeros de perfluoroetileno y perfluoropropileno; olefinas polimerizadas tales como

polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-octenos) y poli(1-decenos); fosfatos orgánicos tales como fosfatos de triarilo o trialquilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo y éster dietílico de ácido decilfosfónico; y silicatos tales como tetra(2-etilhexil)silicato, tetra(2-etilbutil)silicato y hexa(2-etilbutoxi) disiloxano. Otros ejemplos incluyen poliol ésteres, poliglicoles, polifenil éteres, tetrahidrofuranos poliméricos y siliconas.

En una modalidad, el fluido hidrófobo es un diéster que se forma a través de la condensación de un ácido dicarboxílico, tal como ácido adípico, ácido azelaico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido sebácico, ácido subérico y ácido succínico, con un variedad de alcoholes con cadenas lineales, cíclicas y ramificadas, tales como alcohol butílico, alcohol dodecílico, monoéter de dietilenglicol de etilenglicol, alcohol 2- etilhexílico, alcohol isodecílico, alcohol hexílico, pentaeritritol, propilenglicol, alcohol tridecílico y trimetilolpropano. También se pueden usar ácidos dicarboxílicos modificados, tales como ácidos alquenil malónicos, ácidos alquil succínicos y ácidos alquenil succínicos. Ejemplos específicos de estos ésteres incluyen adipato de dibutilo, azelato de diisodécilo, azelato de diisooctilo, fumarato de dihexilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de di(2-etilhexilo), sebacato de dioctilo, sebacato de dicosilo y el diéster 2-etilhexilo del dímero ácido linoleico, el complejo éster que se forma haciendo reaccionar un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

En otra modalidad, el fluido hidrófobo es una polialfaolefina que se forma mediante oligomerización de 1-olefinas que contienen de 2 a 32 átomos de carbono, o mezclas de dichas olefinas. Algunas alfaolefinas comunes son 1-octeno, 1-deceno y 1-dodeceno. Los ejemplos de polialfaolefinas incluyen poli-1-octeno, poli-1-deceno, poli-1-dodeceno, mezclas de los mismos y poliolefinas mixtas derivadas de olefinas. Las polialfaolefinas están disponibles comercialmente de varias fuentes, incluyendo DURASYN® 162, 164, 166, 168 y 174 (BP-Amoco Chemicals, Naperville, Ill.), que tienen viscosidades de 6, 18, 32, 45 y 460 mm<sup>2</sup>/s (centistokes), respectivamente.

En otra modalidad más, el fluido hidrófobo es un poliol éster que se forma mediante la condensación de un ácido monocarboxílico que contiene de 5 a 12 carbonos y un poliol y un poliol éter tal como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol. Ejemplos de ésteres de poliol disponibles comercialmente son ROYCO® 500, ROYCO® 555 y ROYCO® 808. ROYCO® 500 contiene aproximadamente 95% de ésteres de pentaeritritol de ácidos grasos saturados lineales con 5 a 10 carbonos, aproximadamente 2% de fosfato de tricresilo, aproximadamente 2% de N-fenil-alfanaftilamina y aproximadamente 1% de otros aditivos menores. ROYCO® 808 contiene aproximadamente 30 a 40% en peso de ésteres de trimetilolpropano de los ácidos heptanoico, caprílico y cáprico, 20 a 40% en peso de ésteres de trimetilolpropano de ácidos valérico y heptanoico, aproximadamente 30 a 40% en peso de ésteres de neopentilglicol de ácidos grasos ácidos y otros aditivos menores.

Generalmente, los ésteres de poliol tienen buena oxidación y estabilidad hidrolítica. El éster de poliol para su uso en la presente descripción tiene preferentemente un punto de fluidez de aproximadamente -100 °C o inferior a -40 °C y una viscosidad de aproximadamente 2 a 100 centistoke a 100 °C.

En otra modalidad más, el fluido hidrófobo es un poliglicol que es un polímero o copolímero de óxido de alquileo. Los grupos hidroxilo terminales de un poliglicol pueden modificarse adicionalmente mediante esterificación o eterificación para generar otra clase de aceites sintéticos conocidos. Curiosamente, las mezclas de propileno y óxidos de etileno en el proceso de polimerización producirán un aceite lubricante soluble en agua. Los poliglicoles de tipo líquido o aceite tienen viscosidades más bajas y pesos moleculares de aproximadamente 400, mientras que los poliglicoles de peso molecular 3000 son polímeros viscosos a temperatura ambiente.

En otra modalidad más, el fluido hidrófobo es una combinación de dos o más seleccionados del grupo que consiste en destilados de petróleo, aceites de petróleo sintéticos, grasas, geles, composición polimérica soluble en aceite y aceites vegetales. Los ejemplos adecuados incluyen, entre otros, una mezcla de dos polialfaolefinas, una mezcla de dos ésteres de poliol, una mezcla de una polialfaolefina y un éster de poliol, una mezcla de tres polialfaolefinas, una mezcla de dos polialfaolefinas y un éster de poliol, una mezcla de una polialfaolefina y dos ésteres de poliol, y una mezcla de tres ésteres de poliol. En las modalidades, el fluido de transferencia térmica puede tener una viscosidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 1000 mm<sup>2</sup>/s (centistokes), con mayor preferencia de aproximadamente 2 a aproximadamente 800 mm<sup>2</sup>/s (centistokes), y con la máxima preferencia de aproximadamente 5 a aproximadamente unos 500 mm<sup>2</sup>/s (centistokes).

En otra modalidad más, el fluido hidrófobo es una grasa que se obtiene combinando un fluido lubricante sintético o de petróleo con un agente espesante. Los espesantes son generalmente gel de sílice y jabones de ácido graso de litio, calcio, estroncio, sodio, aluminio y bario. La formulación de grasa también puede incluir arcillas revestidas, tales como arcillas bentonita y hectorita revestidas con compuestos de amonio cuaternario. A veces, se agrega negro de humo como espesante para mejorar las propiedades de alta temperatura del petróleo y las grasas lubricantes sintéticas. La adición de pigmentos y polvos orgánicos que incluyen compuestos de arilurea, indantreno, ureidos y ftalocianinas proporciona estabilidad a altas temperaturas. A veces, también se agregan polvos sólidos tales como grafito, disulfuro de molibdeno, asbesto, talco y óxido de zinc para proporcionar lubricación límite. La formulación de los aceites lubricantes sintéticos anteriores con espesantes proporciona grasas especiales. Los aceites lubricantes sintéticos incluyen, sin limitación, diésteres, polialfaolefinas, ésteres de poliol, poliglicoles, diésteres de silicona y lubricantes de

silicona. En algunas modalidades, se prefieren los espesantes que no funden tales como ftalocianina de cobre, arilureas, indantreno y arcillas revestidas con tensioactivos orgánicos.

### Modificadores de Fricción

Los modificadores de la fricción adecuados incluyen aminas alifáticas, amidas de ácidos grasos alifáticos, ácidos carboxílicos alifáticos, ésteres carboxílicos alifáticos, esteramidas carboxílicas alifáticas, fosfonatos alifáticos, fosfatos alifáticos, tiofosfonatos alifáticos y tiofosfonatos alifáticos, en donde el grupo de los alifáticos contiene normalmente más de alrededor de ocho átomos de carbono para hacer que el compuesto sea adecuadamente soluble en aceite. También son adecuadas las succinimidas sustituidas alifáticas que se forman haciendo reaccionar uno o más ácidos o anhídridos succínicos alifáticos con amoníaco.

### Inhibidores de incrustaciones

Ciertas modalidades pueden incluir inhibidores de incrustaciones. Los inhibidores de incrustaciones adecuados incluyen componentes tales como ésteres de fosfato, fosfinocarboxilato, poliacrilatos, polimetacilato, estireno-anhídrido maleico, sulfonatos, copolímero de anhídrido maleico y copolímero de acrilato-sulfonato. La composición básica se puede adaptar para aplicaciones selectivas. Por ejemplo, los nitratos y silicatos proporcionan protección al aluminio. Se pueden agregar boratos y nitritos para protección de metales ferrosos, y se pueden agregar benzotriazol y tolitriazol para protección de cobre y latón.

### Agente Espesante

Ciertas modalidades pueden incluir agentes espesantes. Los ejemplos de agentes espesantes pueden incluir, entre otros, gel de sílice y jabones de ácidos grasos de litio, calcio, estroncio, sodio, aluminio y bario.

### Coadyuvantes Conductores

Pueden incluirse en la formulación agentes adicionales para mejorar aún más la conductividad eléctrica y pueden introducirse, por ejemplo, con el aglutinante. Estos coadyuvantes conductores pueden incluir, entre otros, partículas de negro de humo de acetileno, carbón poroso, partículas de grafito y/o partículas/plaquetas de grafeno de una sola capa o multicapa.

### Modalidades Ilustrativas

En la Tabla 1 se muestran intervalos ilustrativos para los componentes de las presentes composiciones de electrodos. Todos los ingredientes se describen en porcentaje en peso de la composición total del material.

TABLA 1

| Ingrediente                                                                                                     | A                | B               | C              |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------|----------------|
| Aglutinante                                                                                                     | 0,1-40% en peso  | 0,5-30% en peso | 1-25% en peso  |
| Partículas de óxido de metal, partículas de metal, partículas de metaloide y/o partículas de óxido de metaloide | 5-95% en peso    | 10-90% en peso  | 15-85% en peso |
| Nanopartículas de carbono                                                                                       | 5-95% en peso    | 10-75% en peso  | 15-50% en peso |
| Tensioactivo                                                                                                    | 0,01-10% en peso | 0,1-5% en peso  | 0,5-3% en peso |

En una modalidad, se puede usar un tensioactivo combinado con un método de agitación física, tal como la ultrasonificación, para ayudar a la dispersión e integración homogénea de nanopartículas de carbono con metales, óxidos metálicos, metaloides u óxidos metaloides. Después que se adsorba el tensioactivo en la superficie de las nanopartículas, la ultrasonificación puede desagrupar las nanopartículas mediante repulsiones estéricas o electrostáticas.

Se ha descubierto que la relación entre las nanopartículas y el tensioactivo que se usó puede ser importante para influir en las propiedades del material. Como tal, las nanopartículas y el tensioactivo pueden estar en una relación en peso de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 1:20, preferentemente de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:15, con mayor preferencia de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:12. En algunas

modalidades, la relación entre las nanopartículas y el tensioactivo está entre aproximadamente 1:7 y aproximadamente 1:10 en peso. Las relaciones que se mencionaron anteriormente son para la mezcla a medida que se mezcla. Los intervalos para las relaciones enumeradas incluyen los números que definen el intervalo e incluyen cada número entero y fracciones dentro del intervalo de relaciones definido.

En una modalidad, las presentes composiciones de electrodos exhiben propiedades eléctricas mejoradas con relación a las nanopartículas de carbono. Por ejemplo, los materiales activos en las composiciones de electrodos (partículas de metal, partículas de óxido de metal, partículas de metaloide y/o partículas de óxido de metaloide en combinación con materiales de nanopartículas de carbono) pueden tener una mejora de la capacidad específica (a menudo expresada como miliamperios-hora por peso tal como por gramo, abreviado como mAh/g) sobre las nanopartículas de carbono y sobre el grafito de al menos un 5%. La capacitancia se limitará por la capacitancia del metal, el óxido de metal, el metaloide o el óxido de metaloide; sin embargo, la capacitancia puede afectarse por la selección de metales y/u óxidos metálicos particulares. En una modalidad, las presentes composiciones de electrodos tienen una capacidad específica de al menos 450 mAh/g, preferentemente al menos 500 mAh/g y con mayor preferencia al menos 600 mAh/g de material activo cuando se ciclan a una velocidad de carga/descarga de aproximadamente 0,1 C (10 horas de carga y velocidad de descarga de 10 horas).

En una modalidad, las presentes composiciones de electrodos tienen propiedades eléctricas mejoradas con relación a las nanopartículas de óxido metálico, las nanopartículas de metaloide o las nanopartículas metálicas. Como ejemplo adicional, se espera que ciertas modalidades tengan una conductividad eléctrica mejorada con relación a las nanopartículas de óxido metálico y las nanopartículas de metaloide de aproximadamente al menos 1 orden de magnitud.

Las presentes composiciones se pueden preparar de muchas formas diversas, con muchas propiedades diferentes y para muchas aplicaciones previstas. Por ejemplo, algunas de las presentes composiciones pueden formar electrodos con capacidad de carga/descarga mejorada, conductividad, número mejorado de ciclos de vida, capacidad de recarga y reversibilidad.

En algunas modalidades, las composiciones pueden formar un ánodo. Las partículas de metal preferidas, partículas de óxido metálico, partículas de metaloide y/o partículas de óxido de metaloide para ánodos incluyen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{M}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

En algunas modalidades, las composiciones pueden formar un cátodo. Las partículas de metal, las partículas de óxido metálico, las partículas de metaloide y/o las partículas de óxido de metaloide preferidas para cátodos incluyen  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , y  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_{3/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_4$ ,  $\text{LiFe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

En algunas modalidades de los presentes métodos para preparar las composiciones de electrodos, se emplean técnicas de dispersión particulares para proporcionar nanopartículas de carbono mezcladas homogéneamente (por ejemplo, grafeno, nanotubos, nanofibras de carbono) y óxidos metálicos y/o partículas metálicas. Se ha descubierto que el uso de un tensioactivo puede hacer que los óxidos metálicos y/o las partículas metálicas se adhieran a las nanopartículas de carbono de manera más uniforme. Se cree que las partículas de óxido metálico, las partículas metálicas y/o metaloides se acumulan en la superficie de las nanopartículas de carbono por atracción electrostática (por ejemplo, los óxidos metálicos tienen una carga potencial zeta positiva a un pH adecuado y los nanotubos de carbono tienen una carga negativa debido al tensioactivo que puede adherirse a la superficie del carbono a través de la cabeza hidrófoba) y forman una deposición bien dispersa de partículas metálicas, partículas de óxido metálico, partículas de metaloide y/o partículas de óxido de metaloide integradas a los nanomateriales de carbono.

Las Figuras 1-6 proporcionan imágenes ilustrativas que muestran ejemplos de partículas de óxido metálico, partículas metálicas y/o metaloides recopiladas y unidas a una variedad de ejemplos de nanofibras, nanotubos y/u otras nanopartículas.

La Figura 1 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) (aumento 29 380) de nanopartículas de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) unidas de manera sustancialmente uniforme a nanofibras de carbono (tensioactivo: dodecilmecenosulfonato de sodio). Se puede ver que las nanopartículas de ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (puntos negros) están distribuidas espacialmente en la superficie de las nanofibras en una disposición sustancialmente no agregada con pocas o ninguna instancia de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apiladas una encima de la otra.

La Figura 2 es una imagen de SEM (aumento 16 810) de nanopartículas de silicio (Si) unidas a nanofibras de carbono (tensioactivo: bromuro de cetiltrimetilamonio). Puede verse que las nanopartículas de Si (puntos negros) están distribuidas espacialmente en la superficie de las nanofibras en una disposición sustancialmente no agregada con pocas o ninguna instancia de nanopartículas de Si apiladas una encima de la otra.

La Figura 3 es una imagen de SEM (aumento 62 270) de nanopartículas de silicio (Si) unidas a nanotubos de carbono de pared simple (C-SWNT) (tensioactivo: bromuro de cetiltrimetilamonio). Puede verse que las nanopartículas de Si

(puntos negros) están distribuidas espacialmente en la superficie de los C-SWNT en una disposición sustancialmente no agregada con pocas o ninguna instancia de nanopartículas de Si apiladas una encima de la otra.

La Figura 4 es una imagen de SEM (aumento 35 120) de nanopartículas de silicio (Si) unidas a nanotubos de carbono de pared simple (C-SWNT) (tensioactivo: cloruro de bencetonio). Puede verse que las nanopartículas de Si (puntos negros) están distribuidas espacialmente en la superficie de los C-SWNT en una disposición sustancialmente no agregada con pocas o ninguna instancia de nanopartículas de Si apiladas una encima de la otra.

La Figura 5 es una imagen de microscopio electrónico de transmisión (TEM) (la barra de escala es 200 nm) de nanopartículas de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) unidas al grafeno (tensioactivo: dodecylbencenosulfonato de sodio). Aunque las imágenes de transmisión incluyen muchas regiones multicapa (especialmente la sección inferior) que oscurece el análisis en estas regiones, las nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (formas hexagonales) aparecen distribuidas espacialmente en la superficie del grafeno en una disposición sustancialmente no agregada.

La Figura 6 es una imagen de microscopio electrónico de transmisión (TEM) (la barra de escala es 500 nm) de nanopartículas de silicio (Si) unidas de manera sustancialmente uniforme al grafeno (tensioactivo: cloruro de bencetonio). Aunque las imágenes de transmisión incluyen algunas regiones multicapa que oscurecen el análisis en estas regiones, las nanopartículas de Si (formas circulares) aparecen distribuidas espacialmente en la superficie del grafeno en una disposición sustancialmente no agregada.

## Dispositivo Electroquímico

La Figura 7 muestra en sección transversal una batería de iones de litio de película delgada 10. La batería 710 incluye un ánodo 712, un cátodo 714 y un electrolito 716 que se interpone entre el ánodo 712 y el cátodo 714. El ánodo 712 y/o el cátodo 714 tienen una composición de electrodo como se describe en la presente descripción. Un colector de corriente de ánodo 718 está en contacto eléctrico con el ánodo 712. De manera similar, un colector de corriente de cátodo 720 está en contacto eléctrico con el cátodo 714. La capa de difusión de gas o sustrato 722 se ubica adyacente al colector de corriente de cátodo 720. En ciertos ejemplos, se proporciona un separador (tal como un separador de polímero, un separador de fibras no tejidas y/u otro separador de membrana) (no mostrado) entre el ánodo 712 y el cátodo 714 para evitar cortocircuitos eléctricos entre el ánodo 712 y el cátodo 714 al mismo tiempo que permite transporte de iones cargados para el flujo de corriente en la batería 710. El separador es química y electroquímicamente estable con respecto al electrolito 716 mientras permite que los iones se muevan entre el ánodo 712 y el cátodo 714. La capa protectora 726 se une con el sustrato 722 para revestir los componentes restantes de la batería 710.

El uso de una o más de las composiciones de electrodos de ejemplo descritas en la presente descripción para formar el ánodo 712 y/o el cátodo 714 proporciona una mayor capacidad y un mayor rendimiento en los sistemas de almacenamiento de energía en comparación con las composiciones de electrodos anteriores. Mediante la integración no agregada de nanopartículas de carbono (por ejemplo, grafeno, nanotubos, nanofibras de carbono) con partículas de óxido de metal, partículas de metal, partículas de metaloide y/o partículas de óxido de metaloide, el ánodo 712 y/o el cátodo 714 se pueden formar con propiedades convenientes incluyendo, entre otras, capacidad de carga mejorada, conductividad, número mejorado de ciclos de vida, capacidad de recarga mejorada y/o reversibilidad, por ejemplo. Las partículas absorbentes de iones se integran con nanopartículas de carbono alineadas magnéticamente para proporcionar una mejor funcionalidad de la celda electroquímica y un rendimiento operativo mientras se reduce la generación de calor y el mal funcionamiento. Dicha combinación da como resultado propiedades físicas mejoradas, que incluyen, entre otras, conductividad eléctrica, conductividad térmica, módulo de tracción (rigidez) aumentado, módulo de flexión, resistencia a la tracción, resistencia a la flexión, elasticidad y tenacidad.

La batería 710 se puede usar para energizar una variedad de dispositivos que incluyen computadoras portátiles, tabletas, teléfonos inteligentes, automóviles híbridos y/o eléctricos y/u otros dispositivos electrónicos, por ejemplo. La batería 710 puede conectarse directamente como fuente de energía y/o incluirse como parte de un conjunto de batería, por ejemplo.

## Métodos de Preparación de Electrodos

Los electrodos se pueden preparar mediante el uso de los materiales compuestos descritos en la presente descripción. Se pueden usar varios métodos para solidificar y dar al material la forma deseada. En la mayoría de los casos, se usa un aglutinante como matriz para el material de nanopartículas de metal/carbono o el material de nanopartículas de óxido de metal/carbono. El método de acuerdo con la presente invención se define como se establece en las reivindicaciones.

Como se describió anteriormente, se puede usar un tensioactivo para facilitar la dispersión homogénea de nanopartículas de carbono y óxidos metálicos y/o partículas metálicas. La dispersión también se puede favorecer mediante la agitación física, como se describió anteriormente. Tras la dispersión de nanopartículas de carbono y óxidos metálicos y/o partículas metálicas, se elimina el exceso de tensioactivo. Esto se puede hacer, por ejemplo, mediante filtración o centrifugación. Puede usarse cualquier líquido adecuado para eliminar el exceso de tensioactivo. Por ejemplo, en algunos casos se puede usar agua, etanol o alcohol isopropílico. Después de eliminar el exceso de



tensioactivo, puede quedar algo de tensioactivo residual. Preferentemente, solo queda el tensioactivo que sirve para unir las partículas de metal, de óxido de metal, de metaloide o de óxido de metaloide a las nanopartículas de carbono. A continuación, se puede añadir un aglutinante a las nanopartículas de carbono dispersas y al metal, óxido de metal, metaloide u óxido de metaloide para formar un electrodo.

La Figura 9 es un gráfico que muestra el cambio en la capacidad de carga durante múltiples ciclos de vida (carga/descarga) para un electrodo que comprende aproximadamente 75% en peso de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  unidas a aproximadamente 25% en peso de grafeno. El dodecilmecenosulfonato de sodio fue el tensioactivo que se empleó en la preparación del material. El aglutinante que se empleó para preparar esta dispersión fue ácido poliacrílico (PAA). Esta formulación demuestra una capacidad de carga sustancialmente mejor, en la región de 700 mAh/g, en comparación con los electrodos hechos de grafito, que típicamente tienen una capacidad específica de alrededor de 350 mAh/g.

La importancia de incluir un tensioactivo adecuado se ilustra comparando la Figura 9 con la Figura 8, que muestra una formulación que comprende 75% en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 25% en peso de grafeno, pero donde no se incluyó tensioactivo en la formulación. En este caso, es evidente un desvanecimiento sustancial de la capacidad en los primeros 3 o 4 ciclos (carga/descarga) y la capacidad del electrodo es mucho menor que para el electrodo que se prepara con tensioactivo.

La Figura 10 es un gráfico que muestra el cambio en la capacidad de carga durante múltiples ciclos de vida (carga/descarga) para un electrodo que comprende aproximadamente 50% en peso de nanopartículas de silicio unidas a aproximadamente 50% en peso de nanopartículas de grafeno. Se empleó tensioactivo de bromuro de bencilododecildimetilamonio para preparar el electrodo. El aglutinante que se empleó para preparar esta dispersión fue ácido poliacrílico (PAA). Nuevamente, esta formulación demuestra una capacidad de carga sustancialmente mejor, en la región de 1200 mAh/g, en comparación con los electrodos hechos de grafito, que típicamente tienen una capacidad de aproximadamente 350 mAh/g.

### Agitación Física

Una dispersión uniforme y estable de nanopartículas juega un papel importante en la formación de nanopartículas de carbono/óxido metálico homogéneas e integradas, o composiciones de nanopartículas de carbono/nanopartículas metálicas. Cuando las nanopartículas de carbono se agregan en una composición, la mala dispersión puede causar una carga no uniforme y debilitar la conductividad y capacitancia y puede afectar negativamente otras propiedades del material.

Las composiciones se pueden preparar mediante métodos convencionales de dispersión de una mezcla de las nanopartículas de carbono apropiadas, óxidos metálicos y/o nanopartículas metálicas, tensioactivo(s) y/u otros aditivos opcionales, incluyendo aglutinante(s). Por ejemplo, un enfoque común es usar un método físico para formar una suspensión estable de nanopartículas en un fluido. Son adecuados una variedad de métodos de mezcla física, que incluyen una mezcla convencional de mortero y maja (para materiales secos), mezcla de alto cizallamiento, tal como con un mezclador de alta velocidad, un mezclador de rotor-estator, molienda, homogeneizadores, microfluidizadores, mezcla de alto impacto, agitación (tanto manualmente como con el uso de una barra de agitación), centrifugación y métodos de ultrasonificación. Los diversos métodos de mezcla física se pueden realizar a temperatura ambiente, temperaturas frías y/o temperaturas calientes.

Un método de agitación física es la agitación, en particular con el uso de una barra de agitación. Otro método de agitación física es la ultrasonificación. La ultrasonificación es uno de los métodos menos destructivos para las estructuras de las nanopartículas, en particular los nanotubos de carbono, si se usan en condiciones de operación adecuadas. La ultrasonificación se puede realizar en el ultrasonificador de baño o mediante el uso de un ultrasonificador de punta. Típicamente, el ultrasonificador de punta es para aplicaciones que requieren una mayor producción de energía. La ultrasonificación se puede realizar, por ejemplo, a una intensidad intermedia por una duración de hasta 60 minutos. Adicionalmente, la mezcla se puede someter a ultrasonidos de manera intermitente para evitar el sobrecalentamiento, o se puede usar un enfriador, especialmente cuando se emplea una celda de flujo continuo. Bien se conoce que el sobrecalentamiento puede provocar la ruptura de enlaces covalentes en los nanotubos de carbono, lo que hace que los nanotubos pierdan algunas de sus propiedades físicas beneficiosas. Como tal, en el caso del procesamiento por lotes, la mezcla que contiene nanopartículas de carbono generalmente se energiza durante un período de tiempo predeterminado con una pausa en el medio. Cada período de energización no dura más de aproximadamente 30 minutos, no más de aproximadamente 15 minutos, no más de 10 minutos, no más de 5 minutos, no más de 2 minutos, no más de 1 minuto o no más de 30 segundos. La pausa entre períodos de energización proporciona una oportunidad para que las nanopartículas de carbono energizadas disipen la energía. La pausa es típicamente no menos de aproximadamente 1 minuto, no menos de aproximadamente 2 minutos, no menos de aproximadamente 5 minutos o entre aproximadamente 5 a aproximadamente 10 minutos.

La mezcla de materia prima se puede pulverizar mediante un método de trituration en seco o en húmedo adecuado. Un método de trituration incluye pulverizar la mezcla de materia prima en un material huésped líquido para obtener un concentrado o pasta, y el producto pulverizado puede luego dispersarse más en un material huésped líquido con

la ayuda de tensioactivos como se describió anteriormente. Sin embargo, la pulverización o molienda a menudo reduce la relación de aspecto promedio de las nanopartículas de carbono, lo que puede tener un efecto perjudicial sobre las propiedades del material final.

Los componentes individuales (por ejemplo, nanopartículas de carbono, metales, óxidos metálicos) se pueden mezclar por separado en un material huésped líquido, o se pueden mezclar en el mismo en varias subcombinaciones, si se desea. Por lo general, la secuencia particular de dichas etapas de mezcla no es crítica. Además, dichos componentes se pueden mezclar en forma de soluciones separadas en un diluyente. Sin embargo, para simplificar las operaciones de mezcla, reducir la probabilidad de errores de mezcla y aprovechar las características de compatibilidad y solubilidad que ofrece el concentrado general, se pueden mezclar los componentes usados en forma de un concentrado de aditivo.

En una modalidad, el método de agitación física comprende, consiste o consiste esencialmente en agitación y/o ultrasonificación. En otra modalidad, las etapas de dispersión pueden comprender, consistir o consistir esencialmente en ultrasonificación en un proceso discontinuo o en un proceso continuo de ultrasonificación de flujo continuo. En una modalidad, la duración de la ultrasonificación es entre aproximadamente 5 segundos y aproximadamente 50 minutos, preferentemente entre aproximadamente 5 minutos y aproximadamente 40 minutos, con mayor preferencia entre aproximadamente 10 minutos y aproximadamente 30 minutos, e incluso con mayor preferencia entre aproximadamente 15 minutos y aproximadamente 20 minutos. La intensidad de la ultrasonificación está entre aproximadamente un 5% y aproximadamente un 80% de amplificación, preferentemente entre aproximadamente un 10% y aproximadamente un 70% de amplificación, con mayor preferencia entre aproximadamente un 20% y aproximadamente un 60% de amplificación, y con la máxima preferencia entre aproximadamente un 30% y aproximadamente un 50% de amplificación. La cantidad de tiempo y la intensidad de la agitación física estarán determinadas por el método y la escala de producción.

La Figura 11 es un diagrama de flujo que ilustra un método de ejemplo 1100 para formar un electrodo, tal como un ánodo o un cátodo para una celda de batería electroquímica. El método de ejemplo 1100 puede incluir una o más operaciones, funciones o acciones como se ilustra mediante uno o más de los bloques 1110-1180. Aunque los bloques se ilustran en orden secuencial, estos bloques también se pueden realizar en paralelo y/o en un orden diferente al que se describe en la presente descripción. Además, los diversos bloques pueden combinarse en menos bloques, dividirse en bloques adicionales y/o eliminarse en base a la implementación deseada. Además, para el método de ejemplo 1100 y otros procesos y métodos descritos en la presente descripción, el diagrama de flujo muestra la funcionalidad y la operación de una posible implementación de las presentes modalidades.

En el bloque 1110, se prepara una primera suspensión mediante el uso de nanopartículas de carbono. Por ejemplo, se prepara una primera suspensión de nanopartículas de carbono (por ejemplo, grafeno, nanotubos de carbono o nanofibras de carbono) en un fluido (por ejemplo, agua desionizada).

En ciertos ejemplos, primero se dispersa un tensioactivo (por ejemplo, mediante el uso de ultrasonificación o centrifugación) en un fluido (por ejemplo, agua desionizada) para formar una solución transparente en la que luego se agrega la nanopartícula de carbono para preparar la primera suspensión. En ciertos ejemplos, la suspensión se puede mezclar agitando la solución (por ejemplo, mediante el uso de una barra magnética).

En el bloque 1120, el material en la primera suspensión se dispersa con un tensioactivo. Se puede usar agitación física, tal como ultrasonificación o centrifugación, para dispersar las nanopartículas de carbono en la primera suspensión. En ciertos ejemplos, la agitación de la suspensión puede continuar después de la dispersión por ultrasonificación.

En el bloque 1130, se prepara una segunda suspensión mediante el uso de una o más partículas de óxido de metal, partículas de metal, partículas de metaloide y/o partículas de óxido de metaloide. Por ejemplo, se prepara una segunda suspensión de partículas de óxido de metal, partículas de metal, partículas de metaloide y/o partículas de óxido de metaloide (por ejemplo, una suspensión de óxido de hierro o partículas de silicio) en un fluido (por ejemplo, agua desionizada).

En ciertos ejemplos, en lugar de formar una segunda suspensión separada, la segunda suspensión se forma a partir de la primera suspensión añadiendo una o más partículas de óxido de metal, partículas de metal, partículas de metaloide y/o partículas de óxido de metaloide a la primera suspensión. En otros ejemplos, la segunda suspensión se forma por separado de la primera suspensión, se mezcla y se agrega a la primera suspensión.

En el bloque 1140, el material de la segunda suspensión se dispersa y se combina con la primera suspensión. Por ejemplo, se puede usar ultrasonificación o centrifugación para dispersar las nanopartículas en la segunda suspensión.

En el bloque 1150, las suspensiones primera y segunda combinadas se filtran (por ejemplo, mediante el uso de un embudo o filtro y vacío) y se secan para dar un residuo. A continuación, se pueden retirar los residuos del filtro y triturarlos (por ejemplo, mediante el uso de un mortero y maja o técnicas de molienda).

En el bloque 1160, se añade un aglutinante para formar una composición de electrodo. En determinadas modalidades, el residuo combinado de la primera y segunda suspensiones se puede volver a dispersar en un fluido (por ejemplo, agua desionizada) antes de añadir el aglutinante. En determinadas modalidades, se puede añadir un aglutinante a la suspensión combinada seguido de una dispersión adicional (por ejemplo, mediante el uso ultrasonicación o centrifugación) de la suspensión combinada para formar una composición de electrodo. En ciertas modalidades, se prepara una suspensión mediante el uso del residuo molido de nanopartícula de carbono y al menos una de las partículas de óxido metálico, las partículas metálicas, las partículas de metaloide y/o las partículas de óxido metaloide con un fluido (por ejemplo, agua desionizada), que puede contener aglutinante.

En ciertos ejemplos, uno o más ingredientes opcionales que incluyen, entre otros, promotores de adhesión y endurecimiento, antioxidantes, agentes tamponadores, inhibidores de corrosión, diluyentes, electrolitos, fluidos (por ejemplo, fluido hidrófilo o fluido hidrófobo), modificadores de fricción, inhibidores de incrustaciones, agentes espesantes y/o coadyuvantes conductores se pueden añadir a la primera suspensión, la segunda suspensión y/o la mezcla resultante.

En el bloque 1170, la composición del electrodo se transfiere a un colector de corriente para formar uno o más electrodos. Por ejemplo, la composición de electrodo se pulveriza, se aplica con una rasqueta y/o se aplica de otro modo en una capa sobre una hoja de cobre y puede incluir una compresión adicional o subsecuente de la composición de electrodo. En modalidades alternativas, la composición del electrodo se forma como una película o membrana independiente.

En el bloque 1180, se seca la composición del electrodo. Por ejemplo, el colector de corriente se calienta para secar el material que queda en el colector de corriente para formar el material de electrodo seco. En una modalidad alternativa, donde el electrodo es una película o membrana independiente, la composición de electrodo seca se separa y se forma en uno o más electrodos.

En ciertos ejemplos, un electrodo resultante tiene una capacidad específica de al menos 450 mAh/g, preferentemente de al menos 600 mAh/g, de material activo cuando se cicla a una velocidad de carga/descarga de aproximadamente 0,1 C. Los electrodos se usan en el ensamble de celdas para formar una o más baterías (por ejemplo, como ánodo y/o cátodo para una o más baterías). Por ejemplo, pueden formarse una o más baterías de iones de litio (por ejemplo, una batería de tipo moneda, una batería de automóvil, una batería de computadora o una batería de teléfono móvil) mediante el uso de la composición de electrodo seca.

## Ejemplos

Los ejemplos que no caen dentro del alcance de las reivindicaciones son ejemplos comparativos y sirven para ilustrar la presente invención.

### Ejemplo Comparativo 1

Como ejemplo comparativo, se preparó un ánodo de grafeno/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sin usar un tensioactivo en el proceso de preparación del material. Se preparó una suspensión de grafeno añadiendo 0,04 g de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en 20 ml de agua desionizada. La suspensión de grafeno se mezcló con una barra de agitación magnética a 800 revoluciones por minuto (rpm) durante 2 horas y se dispersó adicionalmente por ultrasonicación mediante el uso de un sonicador Misonix (S-4000) durante 15 minutos a una potencia de salida de 30 W. A continuación, la suspensión de grafeno se transfirió de nuevo a la placa magnética y se continuó agitando. Se preparó una suspensión de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mezclando 0,12 g de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en 60 ml de agua desionizada y se agitó mediante un método mecánico durante 2 horas. A continuación, la suspensión se sometió a ultrasonicación mediante el uso de un sonicador Misonix (S-4000) durante 5 minutos a una potencia de salida de 30 W. La suspensión de grafeno de 20 ml preparada se transfirió luego lentamente a la suspensión de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La mezcla se sonicó durante un total de 30 minutos con un intervalo de descanso de 5 minutos después de 15 minutos de ultrasonicación. Por último, se añadieron a la suspensión 0,8 gramos de aglutinante de ácido poliacrílico (PAA) en una solución de agua de 5% en peso, y la mezcla final se sonicó adicionalmente durante otros 15 minutos. La mezcla que se obtuvo se pulverizó sobre una hoja de cobre caliente (colector de corriente) a 140 °C mediante el uso de un kit de cepillo de aire Paasche. Se utilizó aire comprimido como gas portador y la presión se controló a 0,124 MPa (18 psi). La distancia entre la tobera y el colector de corriente se mantuvo en el intervalo de 10-20 cm. Los electrodos que se obtuvieron se transfirieron a un horno de vacío y se calentaron a 80 °C durante 16 horas. La composición de electrodo formada se troqueló en pastillas de 2,5 cm de diámetro y luego se transfirió a una caja de guantes llena de gas argón para el ensamble de la celda. La pastilla se ensambló en el tipo CR2032 de batería de tipo moneda con lámina de litio como contraelectrodo. Se usó como solución de electrolito 1M  $\text{LiPF}_6$  en una mezcla de carbonato de etileno/carbonato de dietilenglicol en relación de volumen 1:1, se usó como separador la membrana micro-porosa Celgard®3501. La celda se cicló mediante descarga-carga entre 0,05 y 3 V (frente a  $\text{Li/Li}^+$ ) mediante el uso de una estación de prueba de batería Arbin™ a una velocidad de 0,1 C. La capacidad de descarga durante múltiples ciclos para este material de ánodo, en el que no se usó tensioactivo en la preparación del material, se muestra en la Figura 8, de donde se puede ver que hay un rápido desvanecimiento de la capacidad con el ciclado.

### Ejemplo Específico 2

Se preparó un ánodo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /grafeno mediante el uso de tensioactivo en el proceso de preparación del material de la siguiente manera. Se realizó la ultrasonificación con un sonificador digital Branson modelo 450 con un cuerno disruptor de  $\frac{1}{2}$ ". Inicialmente, se dispersó primero 1 g de tensioactivo (dodecibencenosulfonato de sodio) en agua desionizada mediante sonicación durante 15 minutos con una amplitud del 20% hasta que se logró una solución transparente. Luego, se agregaron 0,05 g de grafeno a la solución y se sonicó durante 15 minutos adicionales con la misma amplitud, se repitió dos veces. Finalmente, se añadieron 1,5 g de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a la mezcla y se sonicaron durante 30 minutos. Los fluidos preparados se agregaron al embudo conectado con filtración al vacío. Cuando el nivel del líquido se acercó al fondo del embudo, se agregó más agua desionizada. Se usó 150 ml de agua. El filtro se sacó del embudo y se dejó en el horno de vacío (80 °C, 67727,8 Pa (20 pulgadas de mercurio)) durante 12h. A continuación, la muestra se retiró del filtro y se trituró con un mortero y una maja de mármol. El electrodo que comprende óxido metálico y grafeno se preparó mediante el uso de una técnica de pulverización de suspensión. 0,05 gramos de composición de electrodo que consistía en 75% en peso de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 25% en peso de grafeno, se mezclaron adicionalmente con 0,25 gramos de PAA en una solución de agua de 5% en peso. La relación del material activo (nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /material compuesto de grafeno) y PAA fue de 8:2. Se añadieron 10 ml de agua desionizada a la suspensión. La suspensión se mezcló mediante un método de agitación mecánica durante 4 horas. La suspensión que se obtuvo se pulverizó sobre una hoja de cobre caliente (colector de corriente) a 140 °C mediante el uso de un kit de cepillo de aire Paasche. Se utilizó aire comprimido como gas portador y la presión se controló a 0,124 MPa (18 psi). La distancia entre la tobera y el colector de corriente se mantuvo en el intervalo de 10-20 cm. Los electrodos que se obtuvieron se transfirieron a un horno de vacío y se calentaron a 80 °C durante 16 horas. La composición de electrodo formada se troqueló luego en pastillas de 2,5 cm de diámetro, luego se transfirió a una caja de guantes llena de gas argón para el ensamble de la celda. La pastilla se ensambló en el tipo CR2032 de batería de tipo moneda con lámina de litio como contraelectrodo. Se usó hexafluorofosfato de litio 1M ( $\text{LiPF}_6$ ) en una mezcla de carbonato de etileno/carbonato de dietileno en una relación en volumen de 1:1 como solución de electrolito, se usó la membrana microporosa Celgard® 3501 como separador. La celda se cicló mediante descarga-carga entre 0,05 y 3 V (frente a  $\text{Li/Li}^+$ ) mediante el uso de una estación de prueba de batería Arbin™ a una velocidad de 0,1 C. La capacidad de descarga durante 94 ciclos para este material de ánodo, en el que se usó tensioactivo de dodecibencenosulfonato de sodio en la preparación del material, se muestra en la Figura 9, de la cual se puede ver que la capacidad del ánodo está en la región de 700 mAh/g y no muestra ninguna indicación de desvanecimiento de la capacidad. El ciclado estable en la región de 750 mAh/g continúa para esta muestra.

### Ejemplo específico 3

Se preparó un ánodo de silicio/C-SWNT mediante el uso de tensioactivo en el proceso de preparación del material como sigue. La sonicación se realizó con un sonificador digital Branson modelo 450 con un cuerno disruptor de 12,7 mm ( $\frac{1}{2}$ ". Inicialmente, primero se dispersaron 0,5 g de tensioactivo (bromuro de bencilododecildimetilamonio ( $\text{BddaBr}$ )) en agua desionizada mediante el uso de sonicación durante 15 minutos con una amplitud del 20% hasta que se consiguió una solución transparente. Luego, se añadieron 0,05 g de nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) a la solución y se sonicó durante 15 minutos adicionales con la misma amplitud, se repitió dos veces. Finalmente, se añadieron 0,05 g de nanopartículas de Si (tamaño 50-70 nm) a la mezcla y se sonicó durante 10 minutos, con una amplitud del 15%. Los fluidos preparados se agregaron al embudo conectado con filtración al vacío. Cuando el nivel del líquido se acercó al fondo del embudo, se añadió más agua desionizada. Se usaron 200 ml de agua. El filtro se sacó del embudo y se dejó en el horno de vacío (80 °C, 67727,8 Pa (20 pulgadas de mercurio)) durante 12h. A continuación, la muestra se retiró del filtro y se trituró con un mortero y una maja de mármol. El electrodo que comprende silicio (Si) y nanotubos de carbono (CNT) se preparó mediante el uso de una técnica de pulverización en suspensión. 0,05 gramos de composición de electrodo que consistía en 50% en peso de nanopartículas de Si, 50% en peso de CNT, y se mezcló adicionalmente con 0,25 gramos de aglutinante de PAA en una solución de agua de 5% en peso. La relación del material activo (nanopartículas de Si-material compuesto CNT) con PAA fue de 8:2. Se añadieron 10 ml de agua desionizada a la suspensión. La suspensión se mezcló mediante un método de agitación mecánica durante 4 horas. La suspensión que se obtuvo se pulverizó sobre una hoja de cobre caliente (colector de corriente) a 140 °C mediante el uso de un kit de cepillo de aire Paasche. Se utilizó aire comprimido como gas portador y la presión se controló a 0,124 MPa (18 psi). La distancia entre la tobera y el colector de corriente se mantuvo en el intervalo de 10-20 cm. Los electrodos que se obtuvieron se transfirieron a un horno de vacío y se calentaron a 80 °C durante 16 horas. La composición de electrodo formada se troqueló luego en pastillas de 2,5 cm de diámetro, luego se transfirió a una caja de guantes llena de gas argón para el ensamble de la celda. La pastilla se ensambló en el tipo CR2032 de batería de tipo moneda con lámina de litio como contraelectrodo. Se usó como solución de electrolito 1M  $\text{LiPF}_6$  en una mezcla de carbonato de etileno/carbonato de dietilenglicol en relación de volumen 1:1, se usó como separador la membrana micro-porosa Celgard®3501. La celda se cicló mediante descarga-carga entre 0,05 y 0,7 V (frente a  $\text{Li/Li}^+$ ) mediante el uso de una estación de prueba de batería Arbin™ a una velocidad de 0,1 C. La capacidad de descarga durante 23 ciclos para este material de ánodo, en el que se usó tensioactivo de bromuro de bencilododecildimetilamonio en la preparación del material, se muestra en la Figura 10, de la cual se puede ver que la capacidad del ánodo está en la región de 1200 mAh/g a 1300 mAh/g y no muestra ninguna indicación de desvanecimiento de la capacidad. El ciclado estable en la región de 1250 mAh/g continúa para esta muestra.

## REIVINDICACIONES

1. Un electrodo que comprende:
  - (a) nanopartículas de carbono en una cantidad de 10 a 75% en peso;
  - (b) partículas de metaloide en una cantidad entre 10% en peso y 90% en peso, en donde las partículas de metaloide comprenden boro, silicio, germanio, telurio o una de sus combinaciones o aleaciones, en donde dichas partículas de metaloide están en forma de nanopartículas;
  - (c) un tensioactivo que une dichas nanopartículas de carbono a dichas partículas de metaloide para formar una composición de electrodo,
  - en donde el tensioactivo comprende uno de un grupo sulfato, un grupo sulfonato, un grupo piridinio y un grupo amonio;
  - (d) un aglutinante en una cantidad de 0,5 a 30% en peso de la composición de electrodo final para formar dicha composición de electrodo en una película o membrana;
  - en donde dicho electrodo es un ánodo y tiene una capacidad específica de al menos 450 mAh/g de material activo cuando se cicla a una carga de 10 h y una velocidad de descarga de 10 h de 0,1 C, en donde los materiales activos son las partículas de metaloide en combinación con materiales de nanopartículas de carbono.
2. El electrodo de la reivindicación 1, en donde dichas nanopartículas de carbono se seleccionan del grupo que consiste en nanopartículas de grafito, nanopartículas de grafeno, nanotubos de carbono y fibras de carbono.
3. El electrodo de la reivindicación 1, en donde dicho tensioactivo comprende al menos uno de dodecibencenosulfonato de sodio (SDBS) y bromuro de bencildodecil dimetil amonio (BddaBr).
4. El electrodo de la reivindicación 1, en donde dichas partículas de metaloide son silicio.
5. El electrodo de la reivindicación 1, en donde dichas nanopartículas de carbono y dichas partículas de metaloide están dispersas de manera homogénea.
6. El electrodo de la reivindicación 1, en donde dicho aglutinante comprende al menos uno de fluoruro de polivinilideno (PVDF), ácido poliacrílico (PAA), carboximetilcelulosa (CMC), polialginato, alcohol polivinílico (PVA), polifluorenos, poliuretano, polímeros de ácido perfluorosulfónico, polietileniminas, poli(1,3-butadieno), poli (acrilonitrilo-co-acrilamida), caucho de poliestirenobutadieno y poli(9,9-dioctilfluoreno-co-9-fluorenona-co-éster metibenzoico) (PFM), preferentemente: en donde dicho aglutinante comprende ácido poliacrílico (PAA).
7. El electrodo de la reivindicación 1, que comprende además (i):
  - (e) un colector de corriente metálico sobre el que se aplica dicha composición de electrodo, o:
  - que comprende además (ii):
  - (e)' un sustrato conductor de electricidad no metálico sobre el que se aplica dicha composición de electrodo.
8. Una batería que comprende un ánodo como se define en la reivindicación 1, un cátodo y un electrolito que se interpone entre ellos.
9. La batería de la reivindicación 8, en donde dicho tensioactivo comprende al menos uno de dodecibencenosulfonato de sodio (SDBS) y bromuro de bencildodecildimetilamonio (BddaBr).
10. La batería de la reivindicación 8, en donde dichas partículas de metaloide son silicio.
11. La batería de la reivindicación 8, en donde dicha batería comprende además un separador, que separa el ánodo y el cátodo.
12. Un método para preparar un electrodo como se reivindicó en la reivindicación 1, que comprende:
  - combinar con un tensioactivo nanopartículas de carbono y partículas de metaloide para formar una composición de electrodo,
  - en donde dicha composición de electrodo comprende dichas nanopartículas de carbono en una cantidad de 10 a 75% en peso, dichas partículas de metaloide en una cantidad entre 10% en peso y 90% en peso, y dicho tensioactivo en una cantidad de 0,1 a 5% en peso,
  - en donde dicho tensioactivo comprende uno de un grupo sulfato, un grupo sulfonato, un grupo piridinio y un grupo amonio, y
  - en donde dichas partículas de metaloide están en forma de nanopartículas;
  - combinar dicha composición de electrodo con un aglutinante para formar la composición de electrodo en una película o membrana;
  - de manera que dicho electrodo tenga una capacidad específica de al menos 450 mA-h/g de material activo cuando se cicla a una carga de 10 h y una velocidad de descarga de 10 h de 0,1 C, en donde los materiales activos son las partículas de metaloide en combinación con materiales de nanopartículas de carbono.

13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en donde dichas partículas de metaloide comprenden silicio.
- 5 14. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en donde dicho tensioactivo comprende al menos uno de dodecilbencenosulfonato de sodio (SDBS) y bromuro de bencildodecildimetilamonio (BddaBr).

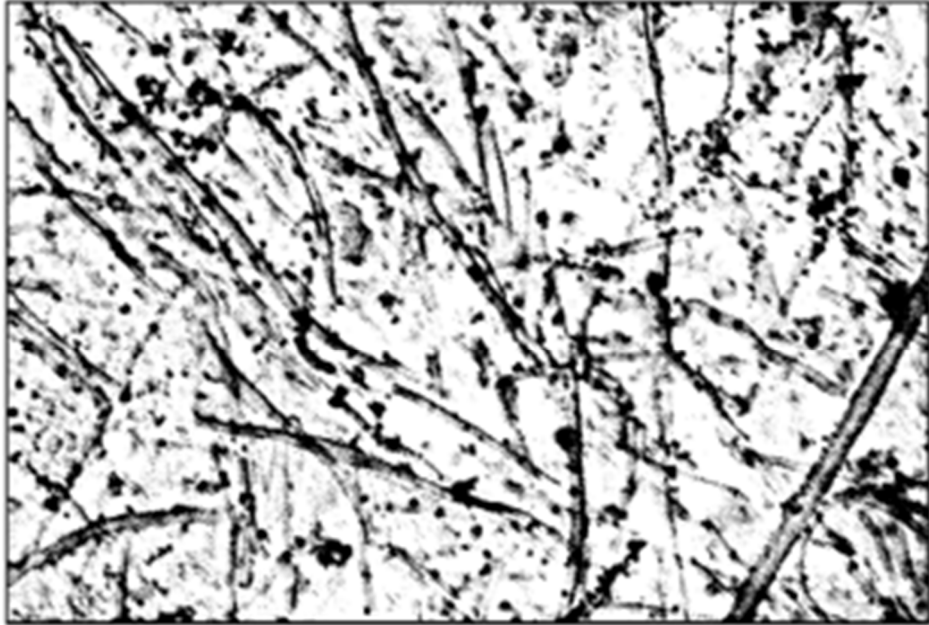


Figura 1

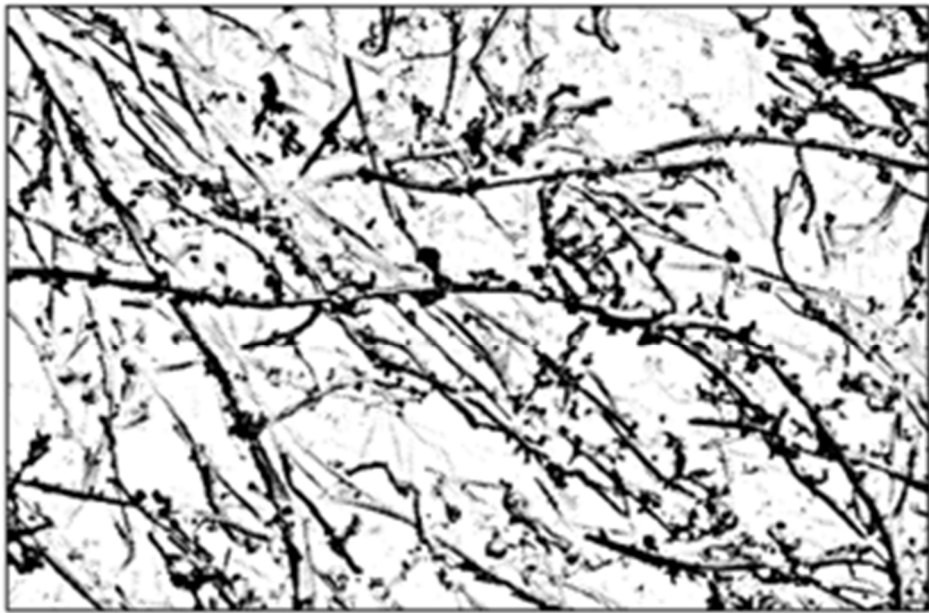


Figura 2

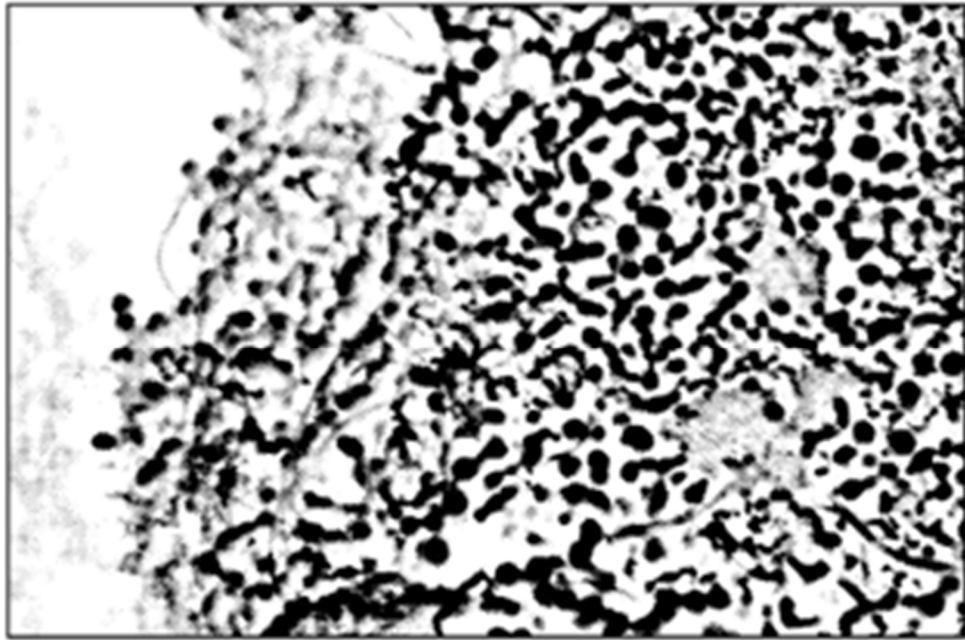


Figura 3



Figura 4



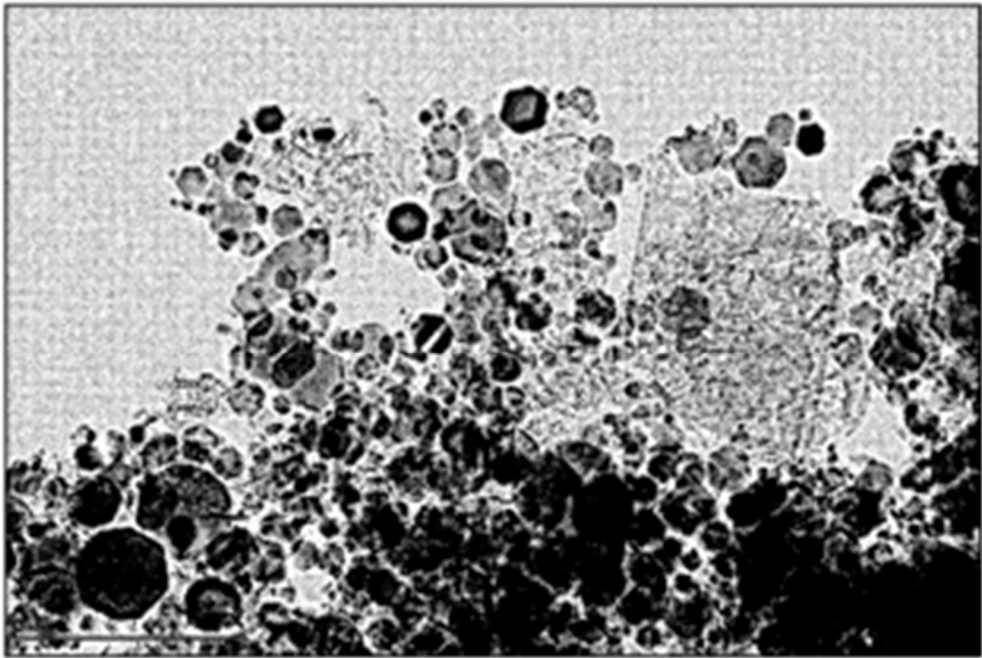


Figura 5

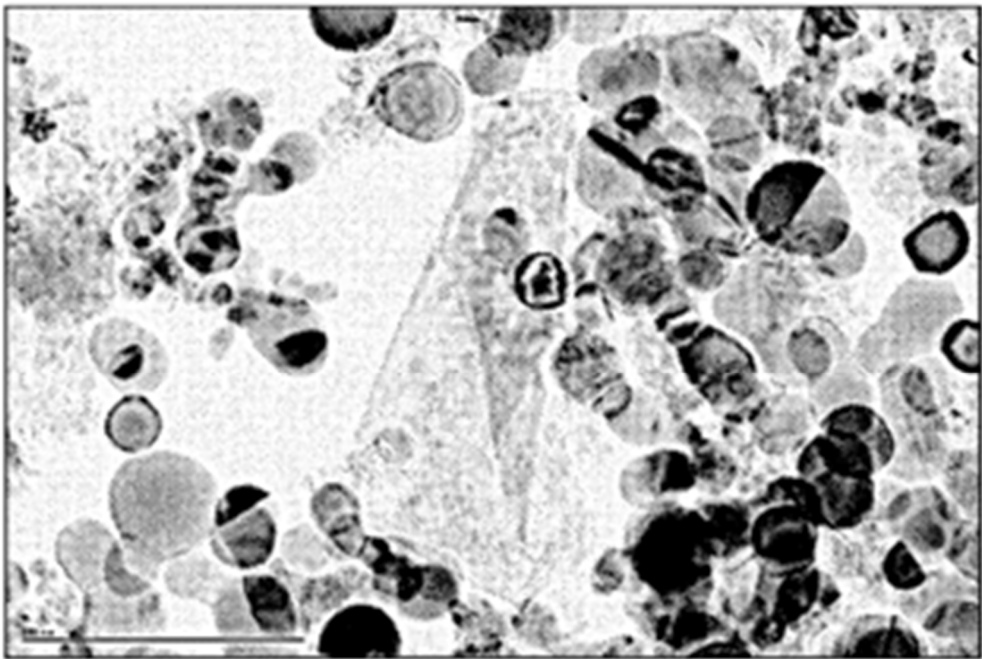


Figura 6

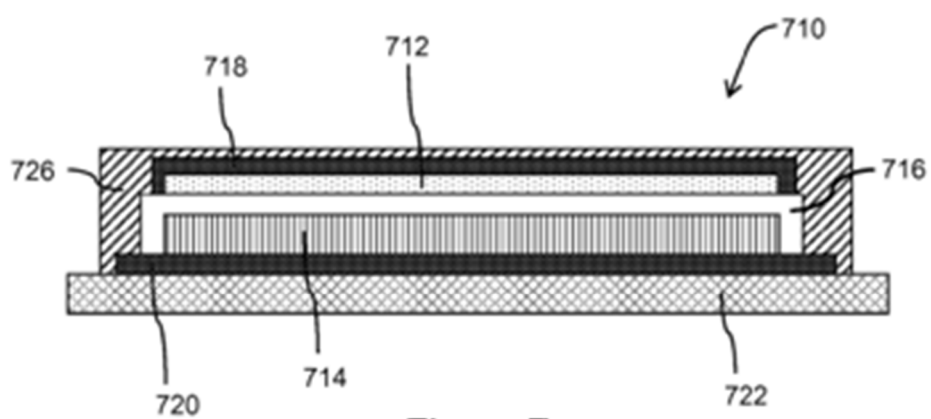


Figura 7

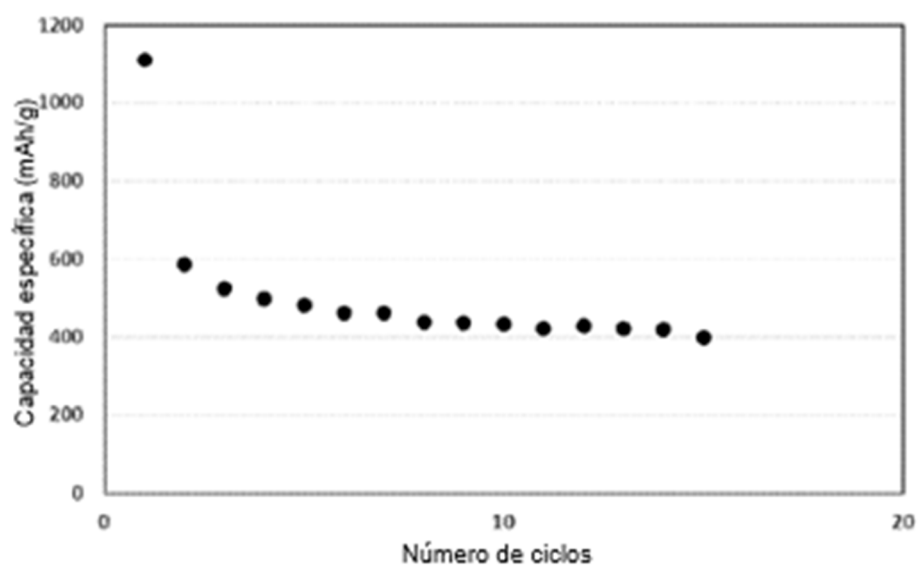


Figura 8



Figura 9

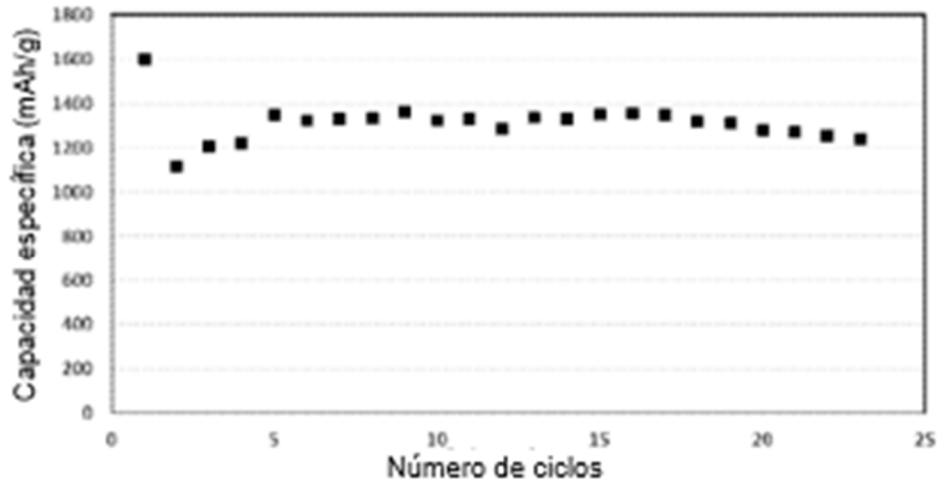


Figura 10

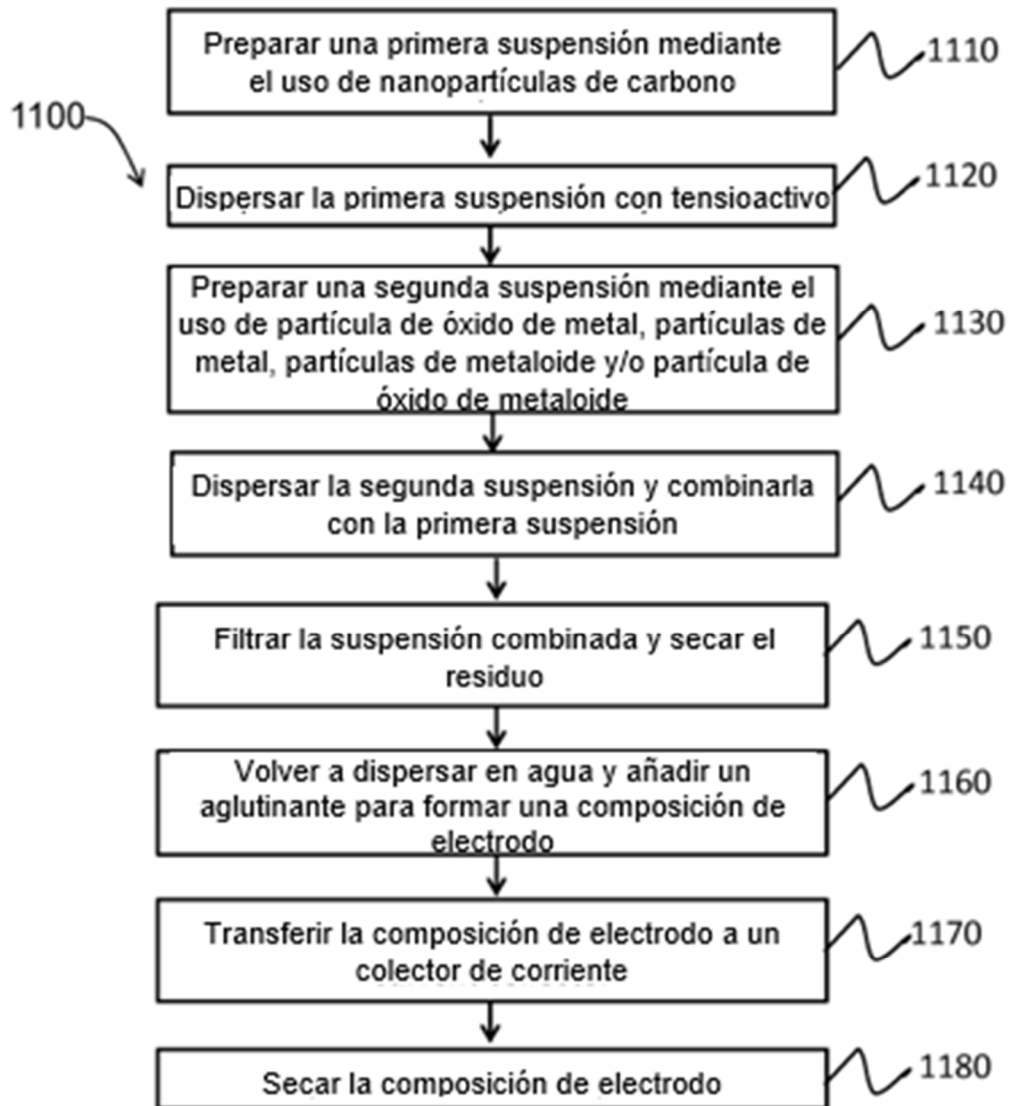


Figura 11