

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 910 086**

51 Int. Cl.:

<b>H01M 4/134</b>	(2010.01)	<b>H01M 4/583</b>	(2010.01)
<b>H05K 1/16</b>	(2006.01)		
<b>H01R 43/00</b>	(2006.01)		
<b>B01D 57/02</b>	(2006.01)		
<b>G01L 1/20</b>	(2006.01)		
<b>H01M 4/36</b>	(2006.01)		
<b>H01M 4/38</b>	(2006.01)		
<b>H01M 4/62</b>	(2006.01)		
<b>H01M 4/1395</b>	(2010.01)		
<b>H01M 10/0525</b>	(2010.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2010 E 21161119 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2022 EP 3859830**

54 Título: **Materiales nanoestructurados para aplicaciones de batería**

30 Prioridad:

**19.05.2009 US 17966309 P**  
**29.06.2009 US 22139209 P**  
**28.10.2009 US 25573209 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.05.2022**

73 Titular/es:

**ONED MATERIAL, INC. (100.0%)**  
**2625 Hanover Street**  
**Palo Alto, CA 94304, US**

72 Inventor/es:

**ZHU, YIMIN;**  
**GOLDMAN, JAY L.;**  
**HARTLOVE, JASON;**  
**HOFLER, HANS JURGEN;**  
**QIAN, BAIXIN;**  
**SAHI, VIJENDRA;**  
**STEFAN, IONEL C. y**  
**STUMBO, DAVID P.**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

**ES 2 910 086 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**

Materiales nanoestructurados para aplicaciones de batería

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a electrodos de ánodo de batería que comprenden nanocables que comprenden silicio, así como a baterías que comprenden los electrodos.

Técnica antecedente

15 Las baterías tradicionales, incluidas las baterías de iones de litio (Li), comprenden un ánodo, un material separador con un medio electrolítico y un cátodo. El electrodo de ánodo de la mayoría de las baterías de iones de litio disponibles comercialmente es una lámina de cobre recubierta con una mezcla de polvo de grafito y una mezcla de polímeros como el difluoruro de polivinilideno (PVDF). El cátodo generalmente comprende una mezcla de óxidos de metales de transición de litio, PVDF y negro de carón recubiertos sobre una hoja de aluminio. Aunque normalmente se utilizan grafito y  $\text{LiCoO}_2$ , y tienen altas eficiencias coulombicas, existe la necesidad de materiales de ánodos mejorados con  
20 una capacidad de almacenamiento y una estabilidad térmica superiores.

25 Un material que ha llamado mucho la atención es el silicio (Si), debido a su alta capacidad. Sin embargo, se ha descubierto que los ciclos repetidos de carga/descarga provocan un cambio de volumen en el Si, que en última instancia puede hacer que el material se desintegre y limite gravemente la vida útil potencial de la batería. Por tanto, existe la necesidad de materiales de electrodo mejorados para su uso en baterías, y específicamente, materiales a base de Si.

30 El documento JP2007/165079 describe un electrodo negativo para una batería secundaria que incluye partículas que contienen silicio.

Kim et al. (Thin Solid Films 517 (2009) 6629-6634) describen nanocables de silicio formados a partir de obleas de silicio y películas delgadas mediante irradiación de microondas.

35 Zhang et al. (J. Solid State Electrochem (2009) 13: 1521-1527) describen diferentes tipos de materiales de electrodo núcleo-cubierta, incluidos algunos nanocompuestos de Si/C.

Kim & Cho (Nano letters 2008 volumen 8 No. 11, 3688-3691) describe nanocables mesoporosos de núcleo y cubierta de silicio y carbono para material de ánodo de batería de litio.

40 Resumen de la invención

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un electrodo de ánodo de batería que comprende:

45 (1) una o más nanoestructuras que comprenden silicio desarrolladas en y unidas a un polvo a base de carbono que comprende partículas de grafito de 5  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$  de tamaño, en el que las nanoestructuras son nanocables que tienen una estructura de núcleo y cubierta, y en el que los nanocables tienen un diámetro de 20 nm a 200 nm y una longitud de 0.1  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ , y donde los nanocables comprenden Li insertado en los nanocables,

50 (2) un material a base de carbono, y

(3) un polímero conductor que se coloca sobre las nanoestructuras,

55 en el que el electrodo comprende del 1 % en peso al 80 % en peso de las nanoestructuras dispuestas sobre el polvo a base de carbono.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una batería que comprende:

60 un electrodo de ánodo de batería de acuerdo con el primer aspecto,

un cátodo, y

un separador colocado entre el ánodo y el cátodo.

65 Ciertas realizaciones de estos aspectos de la invención se definen en las reivindicaciones.

En el presente documento se describen aditivos para su uso en una suspensión de batería. De manera adecuada, dichos aditivos comprenden una o más nanoestructuras a base de Si que comprenden carbono. Los ejemplos de nanoestructuras a base de Si incluyen nanocables basados en Si y nanopartículas a base de Si. Adecuadamente, los nanocables tienen una estructura de núcleo y cubierta, y el núcleo puede comprender Si, y la cubierta comprende C.

5 Los nanocables basados en Si tienen adecuadamente un diámetro de aproximadamente 20 nm a aproximadamente 200 nm, y una longitud de aproximadamente 0.1  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ .

Los aditivos descritos en el presente documento pueden comprender de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 80 % en peso (más adecuadamente aproximadamente 10 % en peso) de la suspensión. Se dispone un polímero conductor, tal como difluoruro de polivinilideno, sobre las nanoestructuras a base de Si. También se describen en este documento suspensiones de batería que comprenden una o más nanoestructuras a base de Si que comprenden carbono. En el presente documento se describen características ejemplares de las nanoestructuras a base de Si, incluidos los nanocables basados en Si. De manera adecuada, las suspensiones de batería comprenden aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 80 % en peso (adecuadamente aproximadamente 10 % en peso) de las nanoestructuras a base de Si que comprenden carbono. Las suspensiones de la batería pueden comprender además un material a base de carbono, como carbono o grafito.

10

15

Los aditivos descritos en el presente documento pueden comprender una o más nanoestructuras dispuestas sobre un sustrato a base de carbono. Los ejemplos de nanoestructuras incluyen nanocables o nanopartículas, tales como nanocables que tienen una estructura de núcleo y cubierta. De forma adecuada, los nanocables comprenden un núcleo cristalino (por ejemplo, Si) y una cubierta amorfa sin óxido (por ejemplo, Si o C). Los nanocables o nanopartículas pueden comprender Si. De forma adecuada, los nanocables tienen un diámetro de aproximadamente 20 nm a aproximadamente 200 nm y una longitud de aproximadamente 0.1  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ .

20

Los sustratos a base de carbono ejemplares descritos en este documento incluyen un polvo a base de carbono, negro de carbono, grafito, grafeno, polvo de grafeno y lámina de grafito. De forma adecuada, el polvo a base de carbono incluye partículas de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ . De manera adecuada, los aditivos de la presente invención comprenden de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 80 % en peso (por ejemplo, aproximadamente 10 % en peso) de la suspensión. Los aditivos pueden comprender además un polímero conductor, tal como difluoruro de polivinilideno, dispuesto sobre las nanoestructuras.

25

30

Los aditivos descritos en el presente documento pueden comprender una o más nanoestructuras que comprenden un andamio a nanoescala, una capa a base de Si dispuesta sobre el andamio a nanoescala y una capa a base de carbono dispuesta sobre la capa a base de Si. Los ejemplos de andamios a nanoescala incluyen nanocables, nanofibras y nanotubos. De forma adecuada, los nanocables tienen un diámetro de aproximadamente 20 nm a aproximadamente 200 nm y una longitud de aproximadamente 0.1  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ .

35

La presente invención proporciona electrodos de batería (concretamente ánodos) que comprenden las nanoestructuras dispuestas sobre un sustrato a base de carbono descrito en el presente documento. Nanoestructuras ejemplares, incluidas las composiciones y características de las nanoestructuras se describen a lo largo de este documento. Las nanoestructuras, que son nanocables, comprenden Li insertado en los nanocables. Los electrodos comprenden aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 80 % en peso (por ejemplo, aproximadamente un 10 % en peso) de las nanoestructuras. De forma adecuada, las nanoestructuras están incorporadas en una lámina de Li.

40

45

La presente invención también proporciona baterías que tienen un ánodo de la presente invención. Convenientemente, las baterías son baterías de iones de litio. Las baterías de la presente invención también comprenden convenientemente además un cátodo y un separador de electrolitos colocado entre el ánodo y el cátodo. Los materiales de cátodo ejemplares incluyen, pero no se limitan a,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_4$ ,  $\text{LiNiCoAlO}$ / $\text{LiNiCoMnO}$  +  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoFePO}_4$  y  $\text{LiNiO}_2$ . Adecuadamente, las baterías comprenden además una cubierta que encierra el ánodo, el separador electrolítico y el cátodo.

50

También se describen en el presente documento métodos para preparar un electrodo de batería.

También se describen en el presente documento métodos para preparar una batería. De manera adecuada, los métodos comprenden proporcionar una o más nanoestructuras. Las nanoestructuras se mezclan con un polímero conductor y un material a base de carbono para formar una suspensión. La suspensión se forma en un ánodo de batería y se dispone un separador entre el ánodo y un cátodo.

55

También se describen en el presente documento métodos para preparar una nanoestructura revestida de carbono. De manera adecuada, los métodos comprenden proporcionar un andamio a nanoescala. Se dispone un polímero que contiene carbono sobre el andamio a nanoescala. El polímero que contiene carbono se calienta para formar un revestimiento de carbono en el andamio a nanoescala.

60

También se describen en el presente documento métodos para preparar un aditivo para su uso en una suspensión de batería. De forma adecuada, los métodos comprenden proporcionar un polvo a base de carbono. Se dispone una nanoestructura a base de Si sobre el polvo a base de carbono.

5 Otras realizaciones, características y ventajas de la invención, así como la estructura y el funcionamiento de las diversas realizaciones de la invención se describen en detalle a continuación con referencia a los dibujos adjuntos.

Breve descripción de las figuras

10 En los dibujos, los mismos números de referencia indican elementos idénticos o funcionalmente similares. El dibujo en el que aparece un elemento por primera vez se indica mediante el dígito situado más a la izquierda en el número de referencia correspondiente.

15 La Fig. 1A muestra una nanoestructura basada en Si que comprende carbono.

La Fig. 1B muestra nanoestructuras dispuestas sobre sustratos a base de carbono de acuerdo con la presente invención.

20 La Fig. 1C muestra un electrodo de batería de la presente invención.

La Fig. 1D muestra una nanoestructura revestida de carbono de una realización de la presente invención.

25 La Fig. 1E muestra nanoestructuras dispuestas sobre un polvo a base de carbono de acuerdo con la presente invención.

La Fig. 1F muestra un electrodo de batería de la presente invención.

La Fig. 2 muestra una batería de acuerdo con una realización de la presente invención.

30 Las Figs. 3A-3B muestran diagramas de flujo de métodos para preparar un electrodo de batería.

Las Figs. 4A-4B muestran diagramas de flujo de métodos para preparar una batería.

35 Las Figs. 5A-5B muestran micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) de nanocables desarrollados con un alto grado de rectitud y verticalidad (A) y con una orientación aleatoria, entretrejida, entrelazada y superpuesta (B).

La Fig. 6 muestra una micrografía SEM de nanocables de silicio desarrollados sobre negro de carbono.

40 Las Figs. 7A y 7B muestran micrografías SEM de nanocables de silicio desarrollados sobre una lámina de grafito con un aumento bajo (A) y alto (B).

Las Figs. 8A y 8B muestran micrografías SEM de polvos sueltos de microhojas de grafeno (A) y nanocables de silicio desarrollados en el polvo de grafeno (B).

45 La Fig. 9 muestra una micrografía de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nanocables de silicio con un núcleo cristalino y una cubierta amorfa.

La Fig. 10 muestra la capacidad de carga (marcadores sólidos) y las eficiencias de ciclo (marcadores abiertos) para nanocables de silicio con dos diámetros diferentes desarrollados sobre sustratos de acero.

50 La Fig. 11 muestra las curvas de corriente frente a potencial para nanocables de silicio con diferentes diámetros desarrollados sobre sustrato de acero inoxidable.

55 La Fig. 12 muestra las curvas de corriente frente a potencial para una película delgada de silicio y una película delgada de silicio más nanocables de silicio, ambos desarrollados sobre sustratos de acero inoxidable.

La Fig. 13 muestra la capacidad en función del ciclo de carga/descarga comparando composiciones de la presente invención con composiciones de control.

60 La Fig. 14 muestra una micrografía SEM de nanocables de silicio después de 60 ciclos de carga.

La Fig. 15 muestra una comparación del comportamiento cíclico de carga rápida de una celda que comprende un ánodo de nanocables de silicio/cátodo de  $\text{LiCO}_2$  en comparación con una celda de control de ánodo de Li/cátodo de  $\text{LiCO}_2$ .

65

Las Figs. 16A-16C muestran micrografías de rayos X de dispersión de energía (EDX) de microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM) que revelan la distribución uniforme y homogénea de carbono (16B) y plomo (Pb) como marcador para NAFION® (16C) en la red de nanocables de silicio (16A).

5 La Fig. 17 muestra un proceso ejemplar para producir nanocables.

La Fig. 18 muestra un diseño de proceso/equipo ejemplar para introducir los aditivos descritos en este documento en preparaciones de suspensión existentes.

10 La Fig. 19 muestra un diagrama de flujo de un método para preparar una nanoestructura revestida de carbono de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Fig. 20 muestra un diagrama de flujo de un método de preparación de un aditivo para su uso en una suspensión de batería como se describe en el presente documento.

15 Las Figs. 21A-21B muestran micrografías de una nanoestructura que comprende un revestimiento de carbono de acuerdo con una realización de la presente invención.

20 La Fig. 22 muestra una micrografía de una nanoestructura que comprende un revestimiento de carbono de acuerdo con otra realización de la presente invención.

Las Figs. 23A-23D muestran micrografías de nanoestructuras de realizaciones de la presente invención, que ilustran cambios morfológicos después de varios ciclos de carga/descarga.

25 Las Figs. 24A y 24B muestran micrografías SEM de nanocables de silicio con un aumento bajo (A) y alto (B).

Las Figs. 25A y 25B muestran micrografías TEM de nanocables de silicio con un núcleo cristalino y una combinación de una cubierta de Si amorfo y poli-Si.

30 La Fig. 26 muestra mediciones de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), que ilustra las diferencias entre SiNW y polvos de Si.

35 La Fig. 27 muestra un gráfico de capacidad en función del número de ciclo para un primer ánodo que comprende 10 % de nanocables de Si, 10 % de PVDF y 80 % de carbono de grafito, y un segundo ánodo que comprende sólo carbono de grafito y PVDF.

#### Descripción detallada de la invención

40 Debe apreciarse que las implementaciones particulares mostradas y descritas en este documento son ejemplos de la invención y no pretenden limitar el alcance de la presente invención de ninguna manera. De hecho, en aras de brevedad, la electrónica convencional, la fabricación, los dispositivos semiconductores y las tecnologías de nanocables (NW), nanobarras, nanotubos y nanocintas y otros aspectos funcionales de los sistemas (y componentes de los componentes operativos individuales de los sistemas) pueden no ser descritos en detalle en este documento.

45 Debe apreciarse que, aunque se hace referencia con frecuencia a los nanocables, las técnicas descritas en este documento también son capaces de aplicación a otras nanoestructuras, tales como nanobarras, nanopartículas, nanopolvo, nanotubos, nanotetrápodos, nanocintas, nanoláminas y/o combinaciones de los mismos.

50 Como se usa en este documento, una "relación de aspecto" es la longitud de un primer eje de una nanoestructura dividida por el promedio de las longitudes del segundo y tercer eje de la nanoestructura, donde el segundo y tercer eje son los dos ejes cuyas longitudes son casi iguales entre sí. Por ejemplo, la relación de aspecto de una barra perfecta sería la longitud de su eje largo dividida por el diámetro de una sección transversal perpendicular (normal a) el eje largo.

55 El término "heteroestructura" cuando se usa con referencia a nanoestructuras se refiere a nanoestructuras caracterizadas por al menos dos tipos de materiales diferentes y/o distinguibles. Normalmente, una región de la nanoestructura comprende un primer tipo de material, mientras que una segunda región de la nanoestructura comprende un segundo tipo de material. En otra realización, la nanoestructura comprende un núcleo de un primer material y al menos una cubierta de un segundo (o tercer, etc.) material, donde los diferentes tipos de material se distribuyen radialmente alrededor del eje largo de un nanocable, un eje largo de un brazo de un nanocristal ramificado, o el centro de un nanocristal, por ejemplo. No es necesario que una cubierta cubra completamente los materiales adyacentes para que se considere una cubierta o que la nanoestructura se considere una heteroestructura. Por ejemplo, un nanocristal caracterizado por un núcleo de un material cubierto con pequeñas islas de un segundo material es una heteroestructura. En otras realizaciones, los diferentes tipos de materiales se distribuyen en diferentes ubicaciones dentro de la nanoestructura. Por ejemplo, los tipos de materiales se pueden distribuir a lo largo del eje mayor (largo) de un nanocable o a lo largo de un eje o brazo largo de un nanocristal ramificado. Las diferentes regiones

dentro de una heteroestructura pueden comprender materiales completamente diferentes, o las diferentes regiones pueden comprender un material de base.

Como se usa en este documento, una "nanoestructura" es una estructura que tiene al menos una región o dimensión característica con una dimensión de menos de aproximadamente 500 nm, por ejemplo, menos de aproximadamente 200 nm, menos de aproximadamente 100 nm, menos de aproximadamente 50 nm, o incluso menos de aproximadamente 20 nm. Normalmente, la región o dimensión característica estará a lo largo del eje más pequeño de la estructura. Los ejemplos de tales estructuras incluyen nanocables, nanopolvo, nanobarras, nanopelículas, nanotubos, nanocristales ramificados, nanotetrápodos, trípodos, bípodos, nanocristales, nanopuntos, puntos cuánticos, nanopartículas, tetrápodos ramificados (por ejemplo, dendrímeros inorgánicos) y similares. Las nanoestructuras pueden ser sustancialmente homogéneas en las propiedades de los materiales, o en otras realizaciones pueden ser heterogéneas (por ejemplo, heteroestructuras). Las nanoestructuras pueden ser, por ejemplo, sustancialmente cristalinas, sustancialmente monocristalinas, policristalinas, amorfas o combinaciones de las mismas. Una de las tres dimensiones de la nanoestructura puede tener una dimensión de menos de aproximadamente 500 nm, por ejemplo, menos de aproximadamente 200 nm, menos de aproximadamente 100 nm, menos de aproximadamente 50 nm o incluso menos de aproximadamente 20 nm.

Como se usa en el presente documento, el término "nanocable" generalmente se refiere a cualquier material conductor o semiconductor alargado (u otro material descrito en el presente documento) que incluye al menos una dimensión de la sección transversal que es inferior a 500 nm, y adecuadamente, inferior a 200 nm, o menos de 100 nm, y tiene una relación de aspecto (longitud: ancho) mayor que 10, preferiblemente mayor que 50, y más preferiblemente mayor que 100, por ejemplo, hasta aproximadamente 1000, o más.

Como se usa en este documento, una "nanopartícula" se refiere a una partícula, cristal, esfera u otra estructura con forma que tiene al menos una región o dimensión característica con una dimensión de menos de aproximadamente 500 nm, adecuadamente menos de aproximadamente 200 nm, menos de aproximadamente 100 nm, menos de aproximadamente 50 nm, menos de aproximadamente 20 nm o menos de aproximadamente 10 nm. De manera adecuada, todas las dimensiones de las nanopartículas utilizadas en la presente invención son menores de aproximadamente 50 nm, y adecuadamente tienen un tamaño de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 30 nm, o aproximadamente 1 nm a aproximadamente 20 nm, aproximadamente 1 nm a aproximadamente 10 nm, aproximadamente 1 nm a aproximadamente 9 nm, aproximadamente 1 nm a aproximadamente 8 nm, aproximadamente 1 nm a aproximadamente 7 nm, aproximadamente 1 nm a aproximadamente 6 nm, aproximadamente 1 nm a aproximadamente 5 nm, aproximadamente 1 nm a aproximadamente 4 nm, aproximadamente 1 nm a aproximadamente 3 nm, o aproximadamente 1 nm a aproximadamente 2 nm, por ejemplo, aproximadamente 1 nm, aproximadamente 2 nm, aproximadamente 3 nm, aproximadamente 4 nm, aproximadamente 5 nm, aproximadamente 6 nm, aproximadamente 7 nm, aproximadamente 8 nm, aproximadamente 9 nm o aproximadamente 10 nm.

Los nanocables usados en la práctica de esta invención pueden ser sustancialmente homogéneos en las propiedades del material, o en otras realizaciones pueden ser heterogéneos (por ejemplo, heteroestructuras de nanocables). Los nanocables se pueden fabricar esencialmente a partir de cualquier material o materiales convenientes y pueden ser, por ejemplo, sustancialmente cristalinos, sustancialmente monocristalinos, policristalinos, amorfos o combinaciones de los mismos. Los nanocables pueden tener un diámetro variable o pueden tener un diámetro sustancialmente uniforme, es decir, un diámetro que muestra una variación menor de aproximadamente el 20 % (por ejemplo, menos de aproximadamente el 10 %, menos de aproximadamente el 5 % o menos de aproximadamente el 1 %) en la región de mayor variabilidad y en una dimensión lineal de al menos 5 nm (por ejemplo, al menos 10 nm, al menos 20 nm o al menos 50 nm). Normalmente, el diámetro se evalúa lejos de los extremos del nanocable (por ejemplo, sobre el 20 %, 40 %, 50 % u 80 % central del nanocable). Un nanocable puede ser recto o puede ser, por ejemplo, curvado o doblado, en toda la longitud de su eje largo o una parte del mismo. En otras realizaciones, un nanocable o una parte del mismo puede exhibir un confinamiento cuántico bidimensional o tridimensional.

Los ejemplos de tales nanocables incluyen nanocables semiconductores como se describe en las solicitudes de patente internacional publicadas números WO 02/017362, WO 02/048701 y WO 01/003208, nanotubos de carbono y otras estructuras conductoras o semiconductoras alargadas de dimensiones similares.

Como se usa en este documento, el término "nanobarra" generalmente se refiere a cualquier material conductor o semiconductor alargado (u otro material descrito aquí) similar a un nanocable, pero que tiene una relación de aspecto (longitud: ancho) menor que la de un nanocable. Tenga en cuenta que se pueden acoplar dos o más nanobarras a lo largo de su eje longitudinal. Alternativamente, dos o más nanobarras pueden alinearse sustancialmente a lo largo de su eje longitudinal, pero no acoplarse entre sí, de modo que exista un pequeño espacio entre los extremos de las dos o más nanobarras. En este caso, los electrones pueden fluir de una nanobarra a otra saltando de una nanobarra a otra para atravesar el pequeño espacio. Las dos o más nanobarras se pueden alinear sustancialmente, de modo que formen una trayectoria por la que puedan viajar los electrones.

Se puede utilizar una amplia gama de tipos de materiales para nanoestructuras, incluidos nanocables, nanocristales, nanopartículas, nanopolvos, nanobarras, nanotubos y nanocintas, incluido material semiconductor seleccionado de,

por ejemplo, Si, Ge, Sn, Se, Te, B, C (incluido el diamante), P, BC, BP (BP<sub>6</sub>), BSi, SiC, SiGe, SiSn, GeSn, WC, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, BN, BAs, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe, BeS, BeSe, BeTe, MgS, MgSe, GeS, GeSe, GeTe, SnS, SnSe, SnTe, PbO, PbS, PbSe, PbTe, CuF, CuCl, CuBr, CuI, AgF, AgCl, AgBr, AgI, BeSiN<sub>2</sub>, CaCN<sub>2</sub>, ZnGe<sub>2</sub>, CdSnAs<sub>2</sub>, ZnSnSb<sub>2</sub>, CuGeP<sub>3</sub>, CuSi<sub>2</sub>P<sub>3</sub>, (Cu, Ag) (Al, Ga, In, Tl, Fe) (S, Se, Te)<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Al, Ga, In)<sub>2</sub> (S, Se, Te)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>CO y una combinación apropiada de dos o más de dichos semiconductores.

Los nanocables utilizados en la práctica de la presente invención también pueden comprender polímeros orgánicos, cerámicas, semiconductores inorgánicos como carburos y nitruros y óxidos (como TiO<sub>2</sub> o ZnO), nanotubos de carbono, compuestos de origen biológico, por ejemplo, proteínas fibrilares, etc. o similares. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, se emplean nanocables inorgánicos, como nanocables semiconductores. Los nanocables semiconductores pueden estar compuestos por varios semiconductores del Grupo IV, Grupo III-V o Grupo II-VI o sus óxidos. En una realización, los nanocables pueden incluir materiales metálicos conductores, semiconductores, de carburo, nitruro u óxido tales como RuO<sub>2</sub>, SiC, GaN, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, WC<sub>x</sub>, MoC<sub>x</sub>, ZrC, WN<sub>x</sub>, MoN<sub>x</sub>, etc. Como se usa en todo, el subíndice "x", cuando se usa en fórmula química, se refiere a un entero positivo (por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, etc.). Es conveniente que los nanocables estén hechos de un material resistente a la degradación en un ácido débil. Los nanocables de acuerdo con esta invención pueden incluir, o pueden excluir expresamente, nanotubos de carbono y, en ciertas realizaciones, excluir "whiskers" o "nanowhiskers", particularmente bigotes que tienen un diámetro mayor de 100 nm, o mayor de aproximadamente 200 nm.

El semiconductor puede comprender un dopante de un grupo que consiste en: un dopante de tipo p del Grupo III de la tabla periódica; un dopante de tipo n del Grupo V de la tabla periódica; un dopante de tipo p seleccionado de un grupo que consiste de: B, Al e In; un dopante de tipo n seleccionado de un grupo que consiste de: P, As y Sb; un dopante de tipo p del Grupo II de la tabla periódica; un dopante de tipo p seleccionado de un grupo que consiste de: Mg, Zn, Cd y Hg; un dopante de tipo p del Grupo IV de la tabla periódica; un dopante de tipo p seleccionado de un grupo que consiste de: C y Si; o un dopante de tipo n seleccionado de un grupo que consiste en: Si, Ge, Sn, S, Se y Te. Pueden emplearse otros materiales dopantes conocidos ahora o desarrollados posteriormente.

Además, los nanocables pueden incluir nanotubos de carbono o nanotubos formados por materiales poliméricos orgánicos conductores o semiconductores (por ejemplo, pentaceno y óxidos de metales de transición).

Debe entenderse que las descripciones espaciales (por ejemplo, "arriba", "abajo", "arriba", "abajo", "arriba", "abajo", etc.) hechas en este documento son solo para fines ilustrativos.

Se han producido nanoestructuras de una amplia variedad de formas diferentes. Por ejemplo, se ha descrito el desarrollo de cristales mediado por tensioactivo basado en solución para producir nanomateriales inorgánicos esféricos, por ejemplo, puntos cuánticos, así como nanomateriales alargados, por ejemplo, nanobarras y nanotetrápodos. También se han empleado otros métodos para producir nanoestructuras, incluidos los métodos en fase de vapor. Por ejemplo, se ha informado que se han producido nanocristales de silicio mediante pirólisis con láser de gas silano.

Otros métodos emplean métodos de síntesis basados en sustrato que incluyen, por ejemplo, métodos de síntesis a baja temperatura para producir, por ejemplo, nanocables de ZnO como describen Greene et al. ("Low-temperature wafer scale production of ZnO nanowire arrays", L. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. Johnson, Y. Zhang, R. Saykally, P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 3031-3034, 2003), y métodos de vapor-líquido-sólido (VLS) de temperatura más alta que emplean partículas de oro catalíticas, por ejemplo, que se depositan como coloide o como una película delgada que forma una partícula luego de calefacción. Tales métodos VLS para producir nanocables se describen, por ejemplo, en la Solicitud de Patente Internacional Publicada No. WO 02/017362.

Se pueden fabricar nanoestructuras y su tamaño se puede controlar mediante cualquiera de varios métodos convenientes que se pueden adaptar a diferentes materiales. Por ejemplo, la síntesis de nanocristales de diversas composiciones se describe en, por ejemplo, Peng et al. (2000) "Shape Control of CdSe Nanocrystals" *Nature* 404, 59-61; Puentes et al. (2001) "Colloidal nanocrystal shape and size control: The case of cobalt" *Science* 291, 2115-2117; U.S. Pat. No. 6,306,736 de Alivisatos et al. (23 de octubre de 2001) titulado "Process for forming shaped group III-V semiconductor nanocrystals, and product formed using process"; USPN 6,225,198 de Alivisatos et al. (1 de mayo de 2001) titulado "Process for forming shaped group II-VI semiconductor nanocrystals, and product formed using process"; USPN 5,505,928 de Alivisatos et al. (9 de abril de 1996) titulado "Preparation of III-V semiconductor nanocrystals"; USPN 5,751,018 de Alivisatos et al. (12 de mayo de 1998) titulado "Semiconductor nanocrystals covalently bound to solid inorganic surfaces using self-assembled monolayers"; USPN 6,048,616 de Gallagher et al. (11 de abril de 2000) titulado "Encapsulated quantum sized doped semiconductor particles and method of manufacturing same"; y USPN 5,990,479 de Weiss et al. (23 de noviembre de 1999) titulado "Organo luminescent semiconductor nanocrystal probes for biological applications and process for making and using such probes".

El desarrollo de nanocables que tienen varias relaciones de aspecto, incluidos los nanocables con diámetros controlados, se describe, por ejemplo, en Gudixsen et al. (2000) "Diameter-selective synthesis of semiconductor nanowires" *J. Am. Chem. Soc.* 122, 8801-8802; Cui et al. (2001) "Diametercontrolled synthesis of single-crystal silicon

nanowires" Appl. Phys. Lett. 78, 2214-2216; Gudiksen et al. (2001) "Synthetic control of the diameter and length of single crystal semiconductor nanowires" J. Phys. Chem. B 105,4062-4064; Morales et al. (1998) "A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires" Science 279, 208-211; Duan et al. (2000) "General synthesis of compound semiconductor nanowires" Adv. Mater. 12, 298-302; Cui et al. (2000) "Doping and electrical transport in silicon nanowires" J. Phys. Chem. B 104, 5213-5216; Peng et al. (2000) "Shape control of CdSe nanocrystals" Nature 404, 59-61; Punties et al. (2001) "Colloidal nanocrystal shape and size control: The case of cobalt" Science 291, 2115-2117; USPN 6,306,736 de Alivisatos et al. (23 de octubre de 2001) titulado "Process for forming shaped group III-V semiconductor nanocrystals, and product formed using process"; USPN 6,225,198 de Alivisatos et al. (1 de mayo de 2001) titulado "Process for forming shaped group II-VI semiconductor nanocrystals, and product formed using process"; USPN 6,036,774 de Lieber et al. (14 de marzo de 2000) titulado "Method of producing metal oxide nanorods"; USPN 5,897,945 de Lieber et al. (27 de abril de 1999) titulado "Metal oxide nanorods"; USPN 5,997,832 de Lieber et al. (7 de diciembre de 1999) "Preparation of carbide nanorods"; Urbau et al. (2002) "Synthesis of single-crystalline perovskite nanowires composed of barium titanate and strontium titanate" J. Am. Chem. Soc., 124, 1186 y Yun et al. (2002) "Ferroelectric Properties of Individual Barium Titanate Nanowires Investigated by Scanned Probe Microscopy" Nanoletters 2, 447.

Los nanocables usados en la práctica de la presente invención se producen al desarrollar o sintetizar estas estructuras alargadas en las superficies del sustrato. A modo de ejemplo, la solicitud de patente estadounidense publicada No. US-2003-0089899-A1 divulga métodos para hacer crecer poblaciones uniformes de nanocables semiconductores a partir de coloides de oro adheridos a un sustrato sólido usando epitaxia en fase vapor/VLS. Greene et al. ("Low-temperature wafer scale production of ZnO nanowire arrays", L. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. Johnson, Y. Zhang, R. Saykally, P. Yang, Angew. Chem. Int. Ed. 42, 3031-3034, 2003) divulga un método alternativo para sintetizar nanocables usando un proceso de desarrollo de cables a temperatura más baja basado en solución. Se utilizan una variedad de otros métodos para sintetizar otros nanomateriales alargados, incluidos los métodos sintéticos basados en tensioactivos divulgados en las Patentes de EE. UU. Números 5,505,928, 6,225,198 y 6,306,736, para producir nanomateriales más cortos, y los métodos conocidos para producir nanotubos de carbono, véase, por ejemplo, U.S. 2002/0179434 de Dai et al., así como métodos para el desarrollo de nanocables sin el uso de un sustrato de desarrollo, véase, por ejemplo, Morales y Lieber, Science, V.279, pág. 208 (9 de enero de 1998). Como se indica en el presente documento, cualquiera o todos estos materiales diferentes pueden emplearse en la producción de nanocables para su uso en la invención. Para algunas aplicaciones, se puede utilizar una amplia variedad de semiconductores de los grupos III-V, II-VI y IV, dependiendo de la aplicación final del sustrato o artículo producido. En general, dichos nanocables semiconductores se han descrito, por ejemplo, en el documento US-2003-0089899-A1.

El desarrollo de nanocables ramificados (por ejemplo, nanotetrápodos, trípodos, bípodos y tetrápodos ramificados) se describe en, por ejemplo, Jun et al. (2001) "Controlled synthesis of multi-armed CdS nanorod architectures using monosurfactant system" J. Am. Chem. Soc. 123, 5150-5151; y Manna et al. (2000) "Synthesis of Soluble and Processable Rod-, Arrow-, Teardrop-, and Tetrapod-Shaped CdSe Nanocrystals" J. Am. Chem. Soc. 122, 12700-12706.

La síntesis de nanopartículas se describe, por ejemplo, en el documento USPN 5,690,807 de Clark Jr. et al. (25 de noviembre de 1997) titulado "Method for producing semiconductor particles"; USPN 6,136,156 de El-Shall, et al. (24 de octubre de 2000) titulado "Nanoparticles of silicon oxide alloys"; USPN 6,413,489 de Ying et al. (2 de julio de 2002) titulado "Synthesis of nanometersized particles by reverse micelle mediated techniques"; y Liu et al. (2001) "Sol-Gel Synthesis of Free-Standing Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Nanoparticles" J. Am. Chem. Soc. 123, 4344. La síntesis de nanopartículas también se describe en las citas anteriores para el desarrollo de nanocristales, nanocables y nanocables ramificados, donde las nanoestructuras resultantes tienen una relación de aspecto menor de aproximadamente 1.5.

La síntesis de heteroestructuras de nanoestructura de núcleo y cubierta, a saber, heteroestructuras de núcleo y cubierta de nanocristales y nanocables (por ejemplo, nanobarra), se describe en, por ejemplo, Peng et al. (1997) "Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility" J. Am. Chem. Soc. 119, 7019-7029; Dabbousi et al. (1997) "(CdSe)ZnS coreshell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites" J. Phys. Chem. B 101, 9463-9475; Manna et al. (2002) "Epitaxial growth and photochemical annealing of graded CdS/ZnS shells on colloidal CdSe nanorods" J. Am. Chem. Soc. 124, 7136-7145; y Cao et al. (2000) "Growth and properties of semiconductor core/shell nanocrystals with InAs cores" J. Am. Chem. Soc. 122, 9692-9702. Se pueden aplicar enfoques similares al desarrollo de otras nanoestructuras de núcleo y cubierta.

El desarrollo de heteroestructuras de nanocables en las que los diferentes materiales se distribuyen en diferentes ubicaciones a lo largo del eje longitudinal del nanocable se describe, por ejemplo, en Gudiksen et al. (2002) "Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics" Nature 415, 617-620; Bjork et al. (2002) "One-dimensional steeplechase for electrons realized" Nano Letters 2, 86-90; Wu et al. (2002) "Block-by-block growth of single-crystalline Si/SiGe superlattice nanowires" Nano Letters 2, 83-86; y la solicitud de patente estadounidense 60/370.095 (2 de abril de 2002) de Empédocles titulada "Nanowire heterostructures for encoding information".

Como se describe en el presente documento, y a lo largo de las solicitudes de patente publicadas co-asignadas Nos. 2007/0212538 y 2008/0280169, también se pueden fabricar estructuras de nanocables con múltiples capas, como, por ejemplo, un cable de núcleo interno conductor (que puede o puede no estar dopado) (por ejemplo, para impartir la conductividad necesaria para el transporte de electrones) y una o más capas de capa exterior que proporcionan una superficie adecuada para unir el electrolito polimérico. Los nanocables ejemplares que se pueden usar en la práctica de la presente invención también incluyen nanocables que comprenden carbono, tales como los descritos en las solicitudes de patente de EE.UU. publicadas Nos. 2007/0212538 y 2008/0280169.

En el presente documento se describen aditivos para su uso en una suspensión de batería. Como se usa en este documento, un "aditivo" se refiere a una composición que se agrega a una suspensión de batería, de manera que una porción (por ejemplo, un % en peso) de la suspensión original se reemplaza con la composición de aditivo. Como se usa en este documento, una "suspensión de batería" se refiere a una mezcla de componentes usados para formar un electrodo (ánodo o cátodo) de una batería.

Los aditivos descritos en el presente documento pueden comprender una o más nanoestructuras a base de Si que comprenden carbono. Como se usa en este documento, "que comprende carbono" se usa para indicar que las nanoestructuras comprenden carbono en al menos alguna forma. De manera adecuada, las nanoestructuras comprenden una capa o lámina de carbono que rodea, o al menos rodea parcialmente la nanoestructura. Como se usa en este documento, "basado en Si" se usa para indicar que la nanoestructura comprende al menos 50 % de silicio (Si). Adecuadamente, las nanoestructuras comprenden al menos el 55 %, al menos el 60 %, al menos el 65 %, al menos el 70 %, al menos el 75 %, al menos el 80 %, al menos el 85 %, al menos el 90 % o al menos el 95 % Si. La Figura 1A muestra un ejemplo de nanoestructura 100 basada en Si que comprende carbono (por ejemplo, un nanocable) que comprende un núcleo 102 de Si y una cubierta 104 de C. Como se muestra en la Fig. 1A, adecuadamente las nanoestructuras son nanocables a base de Si, sin embargo, las nanoestructuras pueden ser nanopartículas a base de Si. Cabe señalar que las nanoestructuras a base de Si que comprenden carbono, así como otras nanoestructuras descritas en el presente documento, se denominan genéricamente "nanoestructuras" en el presente documento.

Los aditivos pueden comprender una o más nanoestructuras que comprenden un andamio a nano escala, una capa a base de Si dispuesta en el andamio a nanoescala y una capa a base de carbono dispuesta sobre la capa a base de Si. Como se usa en el presente documento, un "andamio a nanoescala" se refiere a una nanoestructura sobre la cual pueden disponerse uno o más de otros materiales, componentes, capas, revestimientos, cubiertas y/o películas. Ejemplos de andamios a nanoescala incluyen nanocables, nanopolvo, nanobarras, nanopelículas, nanotubos, nanocristales ramificados, nanotetrápodos, trípodos, bípodos, nanocristales, nanopuntos, puntos cuánticos, nanopartículas, tetrápodos ramificados (por ejemplo, dendrímeros inorgánicos) y similares. La Fig. 1D muestra una nanoestructura 150 ejemplar (por ejemplo, un nanocable revestido) que comprende un andamio 152 a nanoescala, una capa 154 a base de Si dispuesta sobre un andamio 152 a nanoescala y una cubierta 156 C dispuesta sobre una capa 154 a base de Si. Adecuadamente, el andamio el andamio 152 de nanoescala comprende un nanocable (por ejemplo, un nanocable de Si), una nanofibra, un nanotubo (por ejemplo, un nanotubo de C), o algún otro andamio a nanoescala sobre el que puede disponerse una capa basada en Si.

Las nanoestructuras que comprenden un andamio a nanoescala, una capa a base de Si dispuesta en el andamio a nanoescala y una capa a base de carbono dispuesta sobre la capa a base de Si también se denominan en el presente documento composiciones a base de andamio a nanoescala, composiciones a base de nanoandamios, o simplemente nanoestructuras a base de andamios.

Las nanoestructuras a base de Si son nanocables a base de Si. Las dimensiones ejemplares de los nanocables se describen a lo largo de este documento. De manera adecuada, los nanocables tienen un diámetro de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 500 nm, o de aproximadamente 20 nm a aproximadamente 400 nm, de aproximadamente 20 nm a aproximadamente 300 nm, de aproximadamente 20 nm a aproximadamente 200 nm, de aproximadamente 20 nm a aproximadamente 100 nm, o de aproximadamente 40 nm a aproximadamente 100 nm. De forma adecuada, los nanocables tienen una longitud de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 100  $\mu$ m, o de aproximadamente 1  $\mu$ m a aproximadamente 75  $\mu$ m, de aproximadamente 1  $\mu$ m a aproximadamente 50  $\mu$ m, o de aproximadamente 1  $\mu$ m a aproximadamente 20  $\mu$ m. De forma adecuada, las relaciones de aspecto de los nanocables son hasta aproximadamente 2000: 1, o adecuadamente, hasta aproximadamente 1000: 1, con un diámetro de aproximadamente 20 nm a aproximadamente 200 nm y una longitud de aproximadamente 0.1  $\mu$ m a aproximadamente 50  $\mu$ m.

Los métodos para producir nanocables usando procesos de vapor-líquido-sólido (VLS) se describen, por ejemplo, en la Solicitud de Patente de Estados Unidos publicada No. US-2003-0089899. En el presente documento se describen métodos adicionales para producir nanocables y son bien conocidos en la técnica. En realizaciones ejemplares, con el fin de producir nanocables de alta densidad y alto volumen, los métodos divulgados en la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos No. 61/221,501, presentada el 29 de junio de 2009, titulada "Methods for Growth of High Density Nanowires", expediente del abogado No. 2132.0680000, son usados. Después del desarrollo de los nanocables, los nanocables se recolectan adecuadamente (por ejemplo, mediante sonicación u otros medios mecánicos). La adición de una capa que comprende carbono (por ejemplo, una cubierta C) se puede agregar a los nanocables inmediatamente después del desarrollo o después de la recolección. Los nanocables pueden utilizarse

luego como aditivos como se describe en el presente documento. También se puede utilizar un procesamiento adicional, como molienda de bolas, trituración u otros mecanismos mecánicos para romper los nanocables y los aditivos en trozos más pequeños o segmentos más cortos.

5 Como se describe en el presente documento, de manera adecuada los aditivos se pueden añadir a las suspensiones de batería existentes, reemplazando una porción de la suspensión, por ejemplo, una porción del componente de grafito, con las composiciones de nanoestructura a base de Si que comprenden carbono. Las suspensiones de batería utilizadas en baterías de calidad comercial generalmente comprenden una mezcla de grafito, carbono y un electrolito polimérico (por ejemplo, difluoruro de polivinilideno (PVDF)). Las cantidades y proporciones de estos componentes  
 10 generalmente varían de una batería a otra, pero las suspensiones comprenden generalmente aproximadamente 50 % - 80 % de grafito, aproximadamente 40 % - 10 % de carbono y aproximadamente 10 % de PVDF (todos los porcentajes son porcentajes en peso). Por ejemplo, una porción del componente de grafito de la suspensión se reemplaza adecuadamente por los aditivos descritos en este documento. Por ejemplo, los aditivos reemplazan aproximadamente  
 15 el 1 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso de la suspensión (reemplazando una cantidad equivalente de grafito). Por ejemplo, los aditivos reemplazan aproximadamente el 1 % en peso, aproximadamente el 2 % en peso, aproximadamente el 3 % en peso, aproximadamente el 4 % en peso, aproximadamente el 5 % en peso, aproximadamente el 6 % en peso, aproximadamente el 7 % en peso, aproximadamente el 8 % en peso, aproximadamente el 9 % en peso, aproximadamente el 10 % en peso, aproximadamente el 11 % en peso, aproximadamente el 12 % en peso, aproximadamente el 13 % en peso, aproximadamente el 14 % en peso,  
 20 aproximadamente el 15 % en peso, aproximadamente el 16 % en peso, aproximadamente el 17 % en peso, aproximadamente el 18 % en peso, aproximadamente el 19 % en peso, aproximadamente el 20 % en peso, aproximadamente el 21 % en peso, aproximadamente el 22 % en peso, aproximadamente el 23 % en peso, aproximadamente el 24 % en peso, aproximadamente el 25 % en peso, aproximadamente el 26 % en peso, aproximadamente el 27 % en peso, aproximadamente el 28 % en peso, aproximadamente el 29 % en peso, alrededor  
 25 del 30 % en peso, alrededor del 31 % en peso, alrededor del 32 % en peso, alrededor del 33 % en peso, alrededor del 34 % en peso, alrededor del 35 % en peso, alrededor del 36 % en peso, alrededor del 37 % en peso, alrededor del 38 % en peso, alrededor del 39 % en peso, alrededor del 40 % en peso, alrededor del 41 % en peso, alrededor del 42 % en peso, alrededor del 43 % en peso, alrededor del 44 % en peso, alrededor del 45 % en peso, alrededor del 46 % en peso, alrededor del 47 % en peso, alrededor del 48 % en peso, alrededor del 49 % en peso, aproximadamente el 50  
 30 % en peso, aproximadamente el 51 % en peso, aproximadamente 52 % en peso, aproximadamente 53 % en peso, aproximadamente 54 % en peso, aproximadamente 55 % en peso, aproximadamente 56 % en peso, aproximadamente 57 % en peso, aproximadamente 58 % en peso, aproximadamente 59 % en peso, aproximadamente 60 % en peso, aproximadamente 61 % en peso, aproximadamente 62 % en peso, aproximadamente 63 % en peso, aproximadamente 64 % en peso, aproximadamente 65 % en peso, aproximadamente 66 % en peso, aproximadamente 67 % en peso, aproximadamente 68 % en peso, aproximadamente 69 % en peso, aproximadamente 70 % en peso, aproximadamente  
 35 71 % en peso, aproximadamente 72 % en peso, aproximadamente 73 % en peso, aproximadamente 74 % en peso, aproximadamente 75 % en peso, aproximadamente 76 % en peso, aproximadamente 77 % en peso, aproximadamente 78 % en peso, aproximadamente 79 % en peso o aproximadamente 80 % en peso de la suspensión.

40 Los aditivos descritos en el presente documento pueden comprender además un polímero conductor (por ejemplo, un polímero a base de carbono) dispuesto sobre las nanoestructuras. Polímeros conductores ejemplares se describen en este documento y se conocen en la técnica, e incluyen, por ejemplo, PVDF, polipirrol, politiofeno, óxido de polietileno, poliacrilonitrilo, poli (succinato de etileno), polipropileno, poli ( $\beta$ -propiolactona), caucho de estireno butadieno (SBR), sal de carboximetilcelulosa (CMC) y fluoropolímeros sulfonados tales como NAFION® (disponible comercialmente de  
 45 DuPont Chemicals, Wilmington), poliimida, poli (ácido acrílico), etc. Los polímeros conductores se dispersan adecuadamente de manera uniforme sobre las superficies de las nanoestructuras, por ejemplo, a lo largo de las longitudes de los nanocables. La interfaz entre las nanoestructuras, adecuadamente nanocables, y los polímeros conductores también permite ciclos rápidos de carga/descarga de los electrodos preparados con dichos materiales. Además, el recubrimiento de polímero conductor en los nanocables también ayuda a acomodar el cambio de volumen  
 50 en los nanocables asociados con la intercalación de metales alcalinos.

También se describen en el presente documento suspensiones de batería que comprenden una o más de las nanoestructuras a base de Si que comprenden carbono, como se describe en el presente documento. Las características ejemplares de las nanoestructuras se describen a lo largo de este documento. Como se discute en el  
 55 presente documento, de manera adecuada las suspensiones comprenden de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 80 % en peso de nanoestructuras a base de Si que comprenden carbono (reemplazando adecuadamente una cantidad equivalente de grafito en las suspensiones).

60 Como se describe en este documento, las suspensiones pueden comprender además un material a base de carbono además de las nanoestructuras descritas a lo largo de este documento. Por ejemplo, las suspensiones comprenden adecuadamente carbono o grafito además de las nanoestructuras (así como un electrolito polimérico).

Los aditivos descritos en el presente documento comprenden adecuadamente una o más nanoestructuras dispuestas sobre un sustrato a base de carbono (nanoestructura - composiciones de sustrato a base de carbono). Como se muestra en la Fig. 1B, el aditivo 110 comprende adecuadamente nanoestructuras 114 dispuestas sobre sustratos 112 basados en carbono. Como se muestra en la Fig. 1E, el aditivo 110' comprende adecuadamente nanoestructuras 114

5 dispuestas sobre polvo 112' a base de carbono. De forma adecuada, el polvo 112' a base de carbono comprende partículas de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 50 µm, de aproximadamente 10 µm a 30 µm, de aproximadamente 15 µm a aproximadamente 25 µm, o aproximadamente 20 µm. Cabe señalar que los componentes mostrados en las Figs. 1A-1E no están a escala y se proporcionan solo con fines ilustrativos. Como se describe en el presente documento, nanoestructuras ejemplares que se pueden utilizar en la práctica de la presente invención son nanocables.

10 Como se usa en el presente documento, el término "dispuesto" se refiere a cualquier método para colocar un elemento al lado y/o otro adyacente (incluso encima de o unido a), e incluye rociar, estratificar, depositar, pintar, sumergir, unir, recubrir, desarrollar, formar, depositar, etc. De manera adecuada, las nanoestructuras se desarrollan sobre sustratos a base de carbono. Como se describe en todo momento, adecuadamente las nanoestructuras 114 utilizadas en la práctica de la invención son nanocables que se han cultivado directamente sobre un sustrato 112 a base de carbono.

15 Por ejemplo, un catalizador metálico, que incluye láminas metálicas o coloides (por ejemplo, coloides de oro) se dispone primero sobre el sustrato a base de carbono. Luego, el metal catalizador se pone en contacto con uno o más gases precursores para hacer crecer nanocables usando un proceso VLS. Los métodos para producir nanocables usando tales procesos VLS se describen, por ejemplo, en la Solicitud de Patente de Estados Unidos publicada No. US-2003-0089899. En el presente documento se describen métodos adicionales para producir nanocables y son bien conocidos en la técnica. En realizaciones ejemplares, con el fin de producir nanocables de alta densidad y alto volumen, son usados los métodos descritos en la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos No. 61/221,501, presentada el 29 de junio de 2009, titulada "Methods for Growth of High Density Nanowires", expediente del abogado No. 2132.0680000. En tales realizaciones, después del desarrollo de los nanocables, los nanocables y los sustratos a base de carbono sobre los que están dispuestos se recogen juntos. Los nanocables y los sustratos basados en carbono de nanocables se pueden utilizar como aditivos como se describe en el presente documento. También se puede utilizar un procesamiento adicional, como molienda de bolas, trituración u otros mecanismos mecánicos para romper los nanocables y los aditivos en trozos más pequeños o segmentos más cortos.

30 En una realización, las nanoestructuras a base de Si se desarrollan en polvo a base de carbono, que comprende polvo de grafito, sin microporos para crear una nanoestructura a base de Si dispuesta sobre el polvo de grafito como se muestra en la Fig. 1E. Las nanoestructuras a base de Si son nanocables basados en Si. Además, se pueden usar otros materiales capaces de intercalar Li para hacer crecer nanoestructuras en polvo que contienen carbono (por ejemplo, polvo de grafito).

35 La presente invención consigue una conductividad mejorada mediante el desarrollo de nanoestructuras a base de Si sobre polvo de grafito. Además, la nanoestructura a base de Si dispuesta sobre polvo de grafito se puede utilizar en una suspensión de electrodo de batería y capas de electrodo de batería, lo que aprovecha la alta capacidad de Si y la alta conductividad del polvo de grafito.

40 Las realizaciones adicionales de la presente invención logran una conductividad mejorada al disponer un recubrimiento de carbono sobre nanocables a base de Si, lo que también puede facilitar la integración de nanocables a base de Si en suspensiones a base de carbono para baterías de iones de litio. Las suspensiones de baterías de iones de litio incluyen un aglutinante, típicamente compuesto por un polímero que comprende carbono (por ejemplo, caucho de estireno butadieno (SBR), carboximetilcelulosa (CMC), fluoruro de polivinilideno (PVDF), etc.). En algunas realizaciones, el aglutinante se utiliza como fuente de carbono para recubrir con carbono nanocables de Si. La carbonización de nanocables de Si utilizando el aglutinante de suspensión de batería mejora adecuadamente la interacción entre el nanocable de Si carbonizado y la suspensión de batería.

50 Las composiciones utilizadas en la práctica de la presente invención que comprenden nanoestructuras dispuestas sobre sustratos a base de carbono también se denominan en el presente documento composiciones de sustrato a base de carbono con nanoestructura, composiciones de sustrato a base de carbono de nanocables o simplemente composiciones de nanoestructura o composiciones de nanocables.

55 Como se usa en este documento, un "sustrato a base de carbono" se refiere a un sustrato que comprende al menos aproximadamente un 50 % de carbono en masa. De manera adecuada, un sustrato a base de carbono comprende al menos aproximadamente 60 % de carbono, 70 % de carbono, 80 % de carbono, 90 % de carbono, 95 % de carbono o aproximadamente 100 % de carbono en masa, incluido 100 % de carbono. El sustrato a base de carbono que se utiliza en la práctica de la presente invención es un polvo de carbono que comprende grafito. También se describen en el presente documento sustratos a base de carbono que incluyen negro de carbono, hollín de fullereno, negro de carbono desulfurado, grafeno, polvo de grafeno o lámina de grafito. Como se usa en todas partes, "negro de carbono" se refiere al material producido por la combustión incompleta de productos del petróleo. El negro de carbono es una forma de carbón amorfo que tiene una relación de superficie a volumen extremadamente alta. "Grafeno" se refiere a una única capa atómica de carbono formada como una hoja y se puede preparar como grafeno en polvo. Véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses números 5,677,082, 6,303,266 y 6,479,030. Los "sustratos a base de carbono" excluyen específicamente los materiales metálicos, como el acero, incluido el acero inoxidable. Los sustratos a base de carbono pueden estar en forma de hojas o partículas separadas, así como estructuras reticuladas.

65

Adecuadamente, las composiciones de sustrato a base de nanoestructuras de carbono, las nanoestructuras a base de Si que comprenden carbono y/o las nanoestructuras a base de andamios forman una "tinta" que se puede manipular y añadir fácilmente, es decir, como aditivo, a diversas suspensiones de batería, o se utilizan en la preparación de electrodos de batería, como se describe en el presente documento.

Las nanoestructuras que comprenden Si (es decir, nanoestructuras a base de Si), incluidos los nanocables de Si, se utilizan adecuadamente en la práctica de la presente invención debido a su capacidad para absorber el cambio de volumen asociado con los ciclos de carga y descarga de una batería recargable. El silicio tiene la capacidad más alta conocida de todos los materiales, y el silicio litiado ( $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , la fase litiada más alta que se puede lograr para la litiación del silicio a temperatura ambiente) tiene una capacidad correspondiente de aproximadamente 3579 mAh/g (miliamperios hora por gramo) antes de la litiación. Además, el silicio es abundante, económico y más seguro de fabricar y utilizar que el grafito. Sin embargo, a partir de los datos de rayos X, la densidad calculada de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  es  $1.179\text{ g/cm}^3$ . Por lo tanto, cuando el silicio está completamente litiado a  $\text{Li}_{14}\text{Si}_4$ , experimenta una expansión de volumen del 280 % y tiene una capacidad volumétrica teórica máxima de 2190 mAh/cm<sup>3</sup> después de la litiación. Esta expansión de volumen hace que el silicio a granel no sea práctico para su uso en una batería, ya que el material se desintegra en ciclos repetidos de carga y descarga y, por lo tanto, limita gravemente la vida útil de la batería.

Las nanoestructuras utilizadas en la práctica de la presente invención, a saber, nanocables que comprenden Si, incluidos nanocables de Si, dispuestos sobre sustratos a base de carbono definidos aquí, absorben el cambio de volumen asociado con la litiación durante ciclos repetidos de carga/descarga. El uso de estructuras a base de carbono, como grafeno, negro de carbono y otros sustratos a base de carbono, ayuda a absorber el cambio de volumen en la suspensión, ya que las estructuras pueden doblarse, flexionarse y deformarse fácilmente. Además, la estructura general de los nanocables permite el cambio de volumen dentro de las suspensiones sin generar fuerzas excesivas debido a la tensión de los cables durante la deformación. Una capa o lámina de carbono que rodea a los nanocables a base de Si también ayuda a absorber los cambios de volumen.

Los nanocables para su uso en la práctica de la presente invención tienen una estructura de núcleo-cubierta. De manera adecuada, los nanocables comprenden un núcleo cristalino y una cubierta amorfa no oxidada. Es decir, el caparazón del nanocable no contiene óxido. En realizaciones adicionales, la cubierta puede incluir un óxido, como por ejemplo con nanocables de silicio. En otras realizaciones, los nanocables pueden tener una estructura de núcleo y cubierta y capa (o capas adicionales). A lo largo de este documento se describen composiciones de nanocables de núcleo y cubierta ejemplares (y núcleo y cubierta y cubierta). De manera adecuada, la cubierta de los nanocables es un material que forma una aleación de metal alcalino, tal como un material que forma una aleación de litio. De forma adecuada, un material que permite la intercalación de metales alcalinos (por ejemplo, Li), o tiene una alta solubilidad de Li (por ejemplo, > 0.1 %). Adecuadamente, el núcleo o una primera capa de los nanocables es un buen conductor térmico (por ejemplo, conductividad térmica de  $k > 0.2\text{ Wm}^{-1}\text{ K}$  (vatios por metro \* Kelvin)) a temperatura ambiente y un buen conductor eléctrico (por ejemplo, Resistencia de  $R < 5\text{ ohmios}$ ).

En realizaciones ejemplares, las composiciones de sustrato a base de carbono de nanocables utilizadas en la práctica de la presente invención forman una red porosa en la que los nanocables se entrelazan, entrelazan o solapan. Esta disposición toma la forma de una estructura porosa, en la que el tamaño de los poros entre los nanocables es adecuadamente mesoporos y macroporos. Como se usa en este documento, el término "mesoporos" se refiere a poros que son más grandes que los microporos (los microporos se definen como menores de aproximadamente 2 nm de diámetro), pero más pequeños que los macroporos (los macroporos se definen como mayores de aproximadamente 50 nm de diámetro), y de manera adecuada tienen un tamaño de poro en el intervalo de más de aproximadamente 30 nm a menos de aproximadamente 200 nm de diámetro. De forma adecuada, las composiciones utilizadas en la práctica de la presente invención estarán sustancialmente libres de microporos, es decir, menos de aproximadamente el 0.1 % de los poros serán microporos (es decir, menos de aproximadamente 2 nm de diámetro). La naturaleza porosa de estas estructuras de nanocables permite aumentar el transporte de masa de electrolito a través de las estructuras, lo que resulta en una rápida difusión de los iones de metales alcalinos.

En realizaciones adecuadas, los nanocables comprenden un núcleo de Si y una cubierta que comprende C. Aunque también se pueden usar nanocables que comprenden un núcleo de SiC o una cubierta de SiC, adecuadamente los nanocables no comprenden una cubierta de carburo (es decir, carbono SP<sup>3</sup>), sino que simplemente comprenden una cubierta de carbono (es decir, carbono SP<sup>2</sup>) que está unida covalentemente al núcleo de silicio. En el caso de los nanocables de SiC, el proceso de carburación se controla adecuadamente para generar nanocables de Si parcialmente carburados (véase la Solicitud de Patente de los Estados Unidos Publicada No. 2008/0280169) con nanopartículas de carbono fuertemente enlazadas. Los nanocables usados en la práctica de la presente invención pueden adaptarse al cambio de volumen asociado con la intercalación de metales alcalinos (por ejemplo, Li). Otros materiales adecuados para su uso en el núcleo de los nanocables se describen en este documento e incluyen TiO<sub>2</sub>.

El uso de una estructura de nanocables de núcleo y cubierta (o capa múltiple) en las composiciones utilizadas en la práctica de la presente invención proporciona un rendimiento de ciclo mejorado (carga/descarga), muy probablemente debido a la formación de películas pasivantes en la superficie de los nanocables. Una pérdida de capacidad inicial puede originarse por la reducción del electrolito en la superficie del nanocable, lo que resulta en la formación de una interfaz electrolítica sólida (SEI) en la superficie del nanocable, o por la inserción/intercalación irreversible de metales

- alcalinos (por ejemplo, Li) en las nanoestructuras. La preformación de una capa de SEI artificial (mediante modificación química) en las nanoestructuras, o la prelitización de las nanoestructuras, se puede utilizar para mejorar el rendimiento. En las realizaciones, una cubierta comprende un metal y/o un óxido metálico, tal como Cu, óxido de estaño, Ni y similares. La conductividad de la superficie del nanocable de Si puede mejorarse de esta manera y reducir el cambio de volumen de Cu/SiNW o Ni/SiNWS de modo que se pueda mantener un SEI delgado, denso y estable en la superficie. Tales cubiertas de metal y/o óxido de metal también pueden reducir el consumo de Li en la batería. Una cubierta que comprende un óxido metálico como el óxido de estaño, por ejemplo, también permite que los iones Li se difundan a través de la cubierta, pero evita que penetren los disolventes del electrolito.
- En realizaciones, los nanocables para su uso en la presente invención pueden comprender además nanopartículas en su superficie. Por ejemplo, las nanopartículas pueden ser capas o partículas de grafito o grafeno. En realizaciones en las que los nanocables se utilizan para preparar ánodos, como se describe en el presente documento, de forma adecuada los nanocables pueden comprender además nanopartículas de Si o TiO<sub>2</sub> en su superficie. Cuando los nanocables se utilizan para preparar cátodos, los nanocables pueden comprender nanopartículas de LiNiSiO<sub>4</sub>, LiNiSiO, LiFeO<sub>2</sub>, etc. Las nanopartículas que pueden decorar la superficie de los nanocables utilizados en la práctica de la presente invención se utilizan de manera altamente eficiente (actuando como materiales de intercalación o aleación) debido a la alta curvatura de la superficie del nanocable (por ejemplo, radio de menos de aproximadamente 100 nm) sobre la que están dispuestos, exponiendo así un gran número de nanopartículas al entorno externo.
- Las composiciones de aleación de Li-Si se pueden pasivar en soluciones de electrolitos apróticos polares y mediante películas superficiales conductoras de iones de litio que se comportan como una interfaz de electrolitos sólidos. También se pueden introducir líquidos iónicos para modificar la química de la superficie de los nanocables de Si. Por tanto, la modificación de la química de la superficie se puede realizar ajustando los componentes en las soluciones de electrolitos.
- Las dimensiones ejemplares de los nanocables usados en la práctica de la presente invención se describen a lo largo de todo el proceso. Los nanocables usados en la práctica de la invención tienen un diámetro de 20 nm a 200 nm, o de 20 nm a aproximadamente 100 nm, o de aproximadamente 40 nm a aproximadamente 100 nm. Los nanocables usados en la práctica de la invención tienen una longitud de 0.1 μm a 50 μm, o de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 20 μm. De manera adecuada, las relaciones de aspecto de los nanocables son de hasta aproximadamente 2000: 1, o de manera adecuada, hasta aproximadamente 1000: 1. Estas relaciones de aspecto tan elevadas permiten que los electrones que se generan en los nanocables pasen rápidamente entre los nanocables y el electrodo conductor. Además, los nanocables con diámetros de menos de aproximadamente 50 nm y relaciones de aspecto de más de aproximadamente 1000: 1 demuestran una mayor flexibilidad cuando experimentan el cambio de volumen asociado con el ciclo entre estados cargados y descargados, como se describe en el presente documento.
- En realizaciones adicionales, los nanocables para usar en la práctica de la presente invención pueden ser nanocables porosos, tales como nanocables de Si porosos. El ciclo electroquímico durante la litación y la deslitación produce poros en las paredes de las nanoestructuras. Se ha planteado la hipótesis de que la presencia de estos poros puede aumentar la capacidad de las nanoestructuras para adaptarse a los cambios de volumen y también para aumentar el área superficial disponible para el contacto con polímeros conductores y metales alcalinos. La preparación de nanoestructuras porosas, incluidos los nanocables porosos, se puede llevar a cabo mediante ciclos electroquímicos. En una realización adicional, puede incorporarse un material formador de poros en las nanoestructuras y luego eliminarse para generar las nanoestructuras porosas. Por ejemplo, Sn u otros componentes secundarios pueden integrarse en las nanoestructuras (por ejemplo, Nanocables de Si) y luego eliminarse mediante métodos químicos (por ejemplo, grabado) o físicos. Estas nanoestructuras porosas, incluidos los nanocables de Si porosos, se utilizan luego en las composiciones de sustrato a base de nanoestructura a base de carbono utilizadas en la práctica de la presente invención.
- La preparación de los aditivos, incluyendo nanocables basados en Si que comprenden carbono, composiciones de sustrato a base de carbono de nanocables y nanoestructuras a base de andamios utilizan adecuadamente métodos de alineación de nanocables tales como los divulgados en la Solicitud de Patente de Estados Unidos Publicada No. 2008/0224123 para generar composiciones de nanocables de alta densidad. Los métodos de alineación ejemplares incluyen el uso de flujo de fluido y extrusión por cizallamiento para alinear los nanocables, así como alineación y deposición de campo electrónico sobre varios sustratos, incluidos sustratos a base de carbono. La pulverización se puede utilizar para introducir nanocables y/o polímeros conductores en los nanocables. Los nanocables también se pueden doblar y comprimir para formar una composición más densa y entrelazada.
- Como se describe en el presente documento, los aditivos se pueden añadir a las suspensiones de batería actualmente existentes, reemplazando una parte de la suspensión, por ejemplo, una porción del componente de grafito. Las suspensiones de batería utilizadas en baterías de calidad comercial generalmente comprenden una mezcla de grafito, carbono y un electrolito polimérico (por ejemplo, difluoruro de polivinilideno (PVDF)). Las cantidades y proporciones de estos componentes generalmente varían de una batería a otra, pero las suspensiones comprenden generalmente aproximadamente 50 % - 80 % de grafito, aproximadamente 40 % - 10 % de carbono y aproximadamente 10 % de PVDF (todos los porcentajes son porcentajes en peso). En realizaciones ejemplares, una parte del componente de grafito de la suspensión se reemplaza adecuadamente por los aditivos. Por ejemplo, los aditivos reemplazan

aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso de la suspensión (reemplazando una cantidad equivalente de grafito).

Los aditivos descritos en el presente documento pueden comprender además un polímero conductor dispuesto sobre las nanoestructuras. Polímeros conductores ejemplares se describen en este documento y se conocen en la técnica, e incluyen, por ejemplo, PVDF, polipirrol, politiofeno, óxido de polietileno, poli(acrilonitrilo), poli (succinato de etileno), polipropileno, poli ( $\beta$ -propiolactona), caucho de estireno butadieno (SBR), sal de carboximetilcelulosa (CMC) y fluoropolímeros sulfonados como NAFION® (disponible comercialmente en DuPont Chemicals, Wilmington), etc. Los polímeros conductores se dispersan de manera uniforme y adecuada sobre las superficies de las nanoestructuras, por ejemplo, a lo largo de la longitud de los nanocables. La interfaz entre las nanoestructuras, adecuadamente nanocables, y los polímeros conductores también permite ciclos rápidos de carga/descarga de los electrodos preparados con dichos materiales. Además, el recubrimiento de polímero conductor en los nanocables también ayuda a acomodar el cambio de volumen en los nanocables asociados con la intercalación de metales alcalinos.

También se describen en este documento suspensiones de batería que comprenden una o más nanoestructuras a base de Si que comprenden carbono, las composiciones de sustrato a base de nanoestructura de carbono y/o las nanoestructuras a base de andamios como se describe en este documento. Las características ejemplares de las nanoestructuras se describen a lo largo de este documento. Como se analiza en el presente documento, de manera adecuada las suspensiones comprenden aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 80 % en peso de las composiciones de sustrato a base de nanoestructura de carbono (reemplazando adecuadamente una cantidad equivalente de grafito en las suspensiones).

Como se describe en este documento, las suspensiones pueden comprender además un material a base de carbono además de las nanoestructuras descritas a lo largo de este documento. Por ejemplo, las suspensiones comprenden adecuadamente carbono o grafito además de las nanoestructuras (así como un electrolito polimérico).

La presente invención también proporciona electrodos de batería que comprenden las composiciones de sustrato a base de nanoestructura de carbono descritas en el presente documento. Como se muestra en las Figs. 1C y 1F, dichos electrodos de batería 120 y 120' se preparan a partir de: las composiciones 100 de sustrato a base de nanoestructura de carbono mostradas en la Fig. 1B o 100' mostrados en la Fig. 1E. Como se muestra en la Fig. 1F los electrodos de batería 120' se preparan a partir de nanoestructuras 114 dispuestas sobre polvo 112' a base de carbono.

Como se describe en todo momento, las nanoestructuras para usar en los electrodos de batería de la invención son nanocables. A lo largo de este documento se describen composiciones ejemplares de las nanoestructuras, que incluyen nanocables núcleo y cubierta, y núcleo y cubierta y cubierta. En realizaciones ejemplares, las nanoestructuras son nanocables de núcleo y cubierta en los que el núcleo es Si y la cubierta C, unidos covalentemente al núcleo. Se describen a lo largo de este documento ejemplos de tamaños de nanocables para su uso en los electrodos de la batería.

Como se describe en el presente documento, adecuadamente las composiciones de nanoestructura reemplazan aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso de la suspensión de la batería. Por tanto, cuando se utilizan para preparar un electrodo de batería, las composiciones de nanoestructura también comprenden aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 80 % en peso del electrodo, adecuadamente aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 20 % en peso, aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 15 % en peso, aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 10 % en peso, o aproximadamente 10 % en peso del electrodo de batería.

Las composiciones utilizadas en la práctica de la presente invención comprenden un polímero conductor dispuesto sobre las nanoestructuras. Polímeros conductores ejemplares se describen en este documento e incluyen, por ejemplo, difluoruro de polivinilideno, polipirrol, politiofeno, óxido de polietileno, poli(acrilonitrilo), poli (succinato de etileno), polipropileno, poli ( $\beta$ -propiolactona), caucho de estireno butadieno (SBR), sal de carboximetilcelulosa (CMC) y fluoropolímeros sulfonados tales como NAFION® (disponible comercialmente de DuPont Chemicals, Wilmington), etc. El polímero conductor también sirve como material aglutinante cuando se forman los electrodos 120.

Los sustratos a base de nanoestructuras de carbono de los electrodos de la batería comprenden además (Li). Por ejemplo, las nanoestructuras utilizadas en la práctica de la presente invención se pueden incrustar en una hoja de metal alcalino, tal como una hoja de litio (Li). Los compuestos de las composiciones de nanoestructuras y de metales alcalinos (por ejemplo, películas de metales alcalinos) son altamente conductores y, como se describe a lo largo de este documento, demuestran la capacidad de las nanoestructuras (por ejemplo, nanoestructuras de Si) para adaptarse al gran cambio de volumen debido a la inserción de iones.

La presente invención también proporciona baterías que comprenden las composiciones de sustrato a base de nanoestructura de carbono utilizadas en la práctica de la presente invención. El esquema mostrado en la Fig. 2 de una batería 200 de la presente invención se proporciona únicamente con fines ilustrativos. El esquema no se muestra a escala y la orientación y disposición de los componentes de la batería se proporcionan únicamente para ayudar en la

explicación de la presente invención. Los componentes, orientaciones y disposiciones adicionales de las baterías son bien conocidos en la técnica.

En realizaciones, como se muestra en la Fig. 2, la batería 200 comprende adecuadamente un ánodo 202. Adecuadamente, el ánodo 202 comprende una o más de las composiciones de nanoestructura, como se describe en el presente documento. También se describen en el presente documento, los ánodos pueden comprender nanoestructuras a base de Si que comprenden carbono. Los ánodos de la invención comprenden las composiciones de sustrato a base de nanoestructuras de carbono descritas en el presente documento. También se describe en el presente documento, los ánodos que pueden comprender nanoestructuras a base de andamios. También se describe en el presente documento, los ánodos que pueden comprender cualquiera de estas diferentes composiciones de nanoestructura, o múltiples ánodos, cada uno de los cuales comprende una o cualquiera de estas composiciones de nanoestructura. En el presente documento se describen nanoestructuras ejemplares, incluidos nanocables y composiciones de tales nanoestructuras (y nanocables). Los tamaños adecuados para los nanocables para su uso en las baterías se describen a lo largo de este documento. Además, el sustrato a base de carbono utilizado en la práctica de la invención es un polvo a base de carbono que comprende grafito. También se describen en este documento sustratos a base de carbono que son negro de carbono, grafito, polvo de grafito y láminas de grafito.

Las composiciones de sustrato a base de nanoestructuras de carbono utilizadas en la práctica de la presente invención se pueden utilizar en cualquier tipo de batería. En realizaciones ejemplares, las baterías de la presente invención son baterías de iones de litio. Es decir, las baterías son baterías adecuadamente recargables en las que un ion 206 de litio se mueve entre el ánodo 202 y el cátodo 204. El ion de litio se mueve desde el ánodo al cátodo durante la descarga y al revés, desde el cátodo al ánodo, durante la carga.

Como se describe en el presente documento, la capacidad de los metales alcalinos, a saber, Li, para insertarse en las nanoestructuras utilizadas en la práctica de la presente invención proporciona una mayor capacitancia. Sin embargo, debido a la capacidad de las nanoestructuras, incluidos los nanocables (por ejemplo, nanocables de Si) para absorber el cambio de volumen que acompaña a esta inserción, los ánodos permanecen estructuralmente sólidos. La capacidad del litio para insertarse en los nanocables, en particular los nanocables de Si, proporciona un aumento espectacular de la capacitancia de los ánodos preparados a partir de dichos materiales.

De manera adecuada, los ánodos 202 de las baterías 200 de la presente invención comprenden aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 80 % en peso (adecuadamente aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 20 % en peso, o aproximadamente 10 % en peso) de las nanoestructuras utilizadas en la práctica de la presente invención. Un polímero conductor, como difluoruro de polivinilideno, caucho de estireno butadieno (SBR) o carboximetilcelulosa, también se dispone sobre las nanoestructuras. En realizaciones ejemplares, el ánodo 202 comprende nanoestructuras de Si incorporadas en una hoja de Li.

Como se muestra en la Fig. 2, convenientemente batería 200 comprende además un cátodo 204 y un separador 208 (por ejemplo, un separador de electrolitos) colocado entre el ánodo 202 y el cátodo 204 para dividir el ánodo y el cátodo entre sí, pero también para permitir la etapa de iones a través del separador 208. En realizaciones ejemplares, el cátodo 204 puede comprender cualquier material adecuado conocido para su uso como cátodos de batería, tales como, pero sin limitarse a, cátodos a base de litio, tales como  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_4$ ,  $\text{LiNiCoAlO}$ / $\text{LiNiCoMnO}^+\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiCoFePO}_4$  y  $\text{LiNiO}_2$ . Los materiales ejemplares para el separador 208 incluyen materiales poliméricos microporosos que tienen buena conductividad iónica y conductividad electrónica suficientemente baja. Los materiales adecuados incluyen PVDF, polipirrol, politiofeno, óxido de polietileno, poliacrilonitrilo, poli (succinato de etileno), polipropileno, poli ( $\beta$ -propiolactona) y fluoropolímeros sulfonados tales como NAFION®, así como otros conocidos en la técnica. La batería 200 también comprende además un electrolito 218, adecuadamente una sal de metal alcalino (por ejemplo, sal de Li) disuelta en un disolvente orgánico, por ejemplo, LiPF<sub>6</sub> en 1: 1 p: p, carbonato de etileno: carbonato de dietilo. Alternativamente, el electrolito 218 puede comprender una sal de metal alcalino (por ejemplo, sal de Li) mezclada con un material conductor iónico tal como un polímero o material inorgánico para formar una suspensión. Alternativamente, el electrolito 218 puede contener aditivos.

Como se muestra en la Fig. 2, en realizaciones ejemplares, la batería 200 comprende además una carcasa 210 que encierra el ánodo, el separador electrolítico y el cátodo. Las formas y materiales adecuados para la carcasa 210 (por ejemplo, metales, polímeros, cerámicas, compuestos, etc.) son bien conocidos en la técnica e incluyen una carcasa laminada compuesta por una capa metálica y una capa de resina sintética. Por ejemplo, una película de nailon, una hoja de aluminio y una película de poliolefina en capas en este orden. La película de poliolefina está adecuadamente fusionada o unida mediante un adhesivo para constituir el lado interior de la carcasa. La película de poliolefina puede ser, por ejemplo, una película de polipropileno, una película de polietileno o una película de polietileno modificado. La batería 200 también comprende además adecuadamente los electrodos 214 y 216, que pueden comprender metales tales como aluminio, cobre, níquel o acero inoxidable, y conectarse a la carga 212.

También se describen en el presente documento métodos para preparar un aditivo para su uso en una suspensión de batería. Como se muestra en el diagrama de flujo 2000 de la Fig. 20, con referencia a la Fig. 1E, adecuadamente tales métodos comprenden, en una etapa de 2002, proporcionar un polvo a base de carbono. El polvo a base de carbono puede comprender partículas de grafito, por ejemplo, de aproximadamente 5 micrones a aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , de

aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ , de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 25  $\mu\text{m}$  o de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  de tamaño. En una etapa 2004, se dispone una nanoestructura a base de Si sobre el polvo a base de carbono. De forma adecuada, la nanoestructura basada en Si es un nanocable de Si o una nanofibra de Si desarrollada sobre el polvo a base de carbono. En la presente se proporcionan métodos para desarrollar nanocables de Si. Dichos métodos también pueden incluir opcionalmente disponer un polímero que comprende carbono sobre la nanoestructura basada en Si, como se ilustra en una etapa de 2006, y calentar el polímero que comprende carbono para formar un recubrimiento de carbono sobre la nanoestructura basada en Si. Aquí se describen temperaturas y tiempos de calentamiento ejemplares.

También se describen en el presente documento métodos para preparar un electrodo de batería. Como se muestra en el diagrama 300 de flujo de la Fig. 3A, con referencia a las Figs. 1A y 1C, adecuadamente tales métodos comprenden, en la etapa 302, proporcionar una o más nanoestructuras 100 a base de Si que comprenden carbono. En la etapa 304 del diagrama 300 de flujo, las nanoestructuras se mezclan con un polímero conductor y un material a base de carbono para formar una suspensión. En la etapa 306, la suspensión se forma en el electrodo 120 de batería.

En el presente documento se describen nanoestructuras ejemplares, incluidos nanocables, así como composiciones y características de las nanoestructuras. De manera adecuada, las nanoestructuras son nanocables de Si, incluidos nanocables núcleo y cubierta (o núcleo y cubierta y cubierta) en los que el núcleo de los nanocables comprende Si.

Como se ha indicado en todo momento, adecuadamente las composiciones de nanoestructura a base de Si que comprenden carbono se utilizan como aditivos en suspensiones de batería convencionales para generar electrodos (por ejemplo, ánodos). Como se ha indicado en todo momento, de forma adecuada dichos aditivos se proporcionan en aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 80 % en peso del electrodo, más adecuadamente aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 20 % en peso, o aproximadamente 10 % en peso del electrodo. Como se indica en el presente documento, adecuadamente los electrodos preparados de acuerdo con los métodos descritos en el presente documento son ánodos de baterías de iones de litio.

La etapa 304 del diagrama 300 de flujo comprende adecuadamente mezclar las composiciones de nanoestructura a base de Si que comprenden carbono con un polímero conductor tal como difluoruro de polivinilideno, caucho de estireno butadieno (SBR) y/o sal de carboximetilcelulosa (CMC). Otros polímeros conductores adecuados se describen en este documento o se conocen de otro modo en la técnica. Las composiciones de nanoestructura a base de Si que comprenden carbono también se mezclan adecuadamente con un material adicional a base de carbono. Ejemplos de tales sustratos adicionales basados en carbono se describen a lo largo de este documento e incluyen carbono, negro de carbono, grafito, grafeno, polvo de grafito o lámina de grafito. Esta combinación forma una suspensión de batería que se usa típicamente para formar electrodos.

También se describen en el presente documento métodos adicionales para preparar un electrodo de batería. Como se muestra en el diagrama 310 de flujo de la Fig. 3B, con referencia a las Figs. 1B y 1C, adecuadamente tales métodos comprenden, en la etapa 312, proporcionar una o más nanoestructuras 114 o 114' dispuestas sobre un sustrato 112 o 112' a base de carbono. En la etapa 304 del diagrama 300 de flujo, las nanoestructuras se mezclan con un polímero conductor y un material a base de carbono para formar una suspensión. En la etapa 316, la suspensión se forma en el electrodo 120 o 120' de batería.

En el presente documento se describen nanoestructuras ejemplares, incluidos nanocables, al igual que composiciones y características de las nanoestructuras. De manera adecuada, las nanoestructuras son nanocables de Si, incluidos nanocables núcleo y cubierta (o núcleo y cubierta y cubierta) en los que el núcleo de los nanocables comprende Si. El sustrato a base de carbono utilizado en la práctica de la invención es un polvo a base de carbono que comprende grafito. También se describen en este documento sustratos a base de carbono que son negro de carbono, grafeno, polvo de grafito o lámina de grafito.

Como se ha señalado en todo momento, adecuadamente las composiciones de sustrato a base de nanoestructuras de carbono utilizadas en la práctica de la presente invención se utilizan como aditivos en suspensión de batería convencional para generar electrodos (por ejemplo, ánodos). Como se ha indicado en todo momento, de forma adecuada dichos aditivos se proporcionan en aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 80 % en peso del electrodo, más adecuadamente aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 20 % en peso, o aproximadamente 10 % en peso del electrodo. Como se indica en el presente documento, adecuadamente los electrodos preparados de acuerdo con los métodos descritos en el presente documento son ánodos de baterías de iones de litio.

La etapa 314 del diagrama 310 de flujo comprende de forma adecuada mezclar las composiciones de sustrato a base de nanoestructura de carbono con un polímero conductor tal como difluoruro de polivinilideno. Otros polímeros conductores adecuados se describen en este documento o se conocen de otro modo en la técnica. Las composiciones de sustrato a base de nanoestructura a base de carbono también se mezclan adecuadamente con un material adicional a base de carbono (además de los sustratos a base de carbono sobre los que se disponen las nanoestructuras). Ejemplos de tales materiales adicionales basados en carbono se describen a lo largo del presente documento e

incluyen carbono, negro de carbono, grafito, grafeno, polvo de grafeno o lámina de grafito. Esta combinación forma una suspensión de batería que se usa típicamente para formar electrodos.

5 Como se muestra en el diagrama 400 de flujo de la Fig. 4A, con referencia a las Figuras 1A, 1C y 2, descritas en este documento son métodos para preparar una batería 200. De manera adecuada, en la etapa 402 del diagrama 400 de flujo, los métodos comprenden proporcionar una o más nanoestructuras 100 a base de Si que comprenden carbono 404, las nanoestructuras se mezclan con un polímero conductor y un material a base de carbono para formar una suspensión. En la etapa 406 del diagrama 400 de flujo, la suspensión se forma en un ánodo 202. A continuación, se dispone un material 208 separador entre el ánodo 202 y un cátodo 204 en la etapa 408.

10 Como se muestra en el diagrama 410 de flujo de la Fig. 4B, con referencia a las Figuras 1B, 1C y 2, descritas en el presente documento son métodos adicionales para preparar una batería 200. Adecuadamente, en la etapa 412 del diagrama 410 de flujo, los métodos comprenden proporcionar una o más nanoestructuras 114 dispuestas sobre un sustrato 112 o 112' a base de carbono. En la etapa 414, las nanoestructuras se mezclan con un polímero conductor y un material a base de carbono para formar una suspensión. En la etapa 416 del diagrama 410 de flujo, la suspensión se forma en un ánodo 202. A continuación, se dispone un material 208 separador entre el ánodo 202 y un cátodo 204 en la etapa 418.

20 Se pueden encontrar métodos para preparar baterías de litio, así como componentes adecuados para cátodos, materiales separadores y electrolitos, por ejemplo, en "Lithium batteries: Science and Technology", G Nazri y G. Pistoia, eds., Springer, Nueva York (2004). Estos métodos bien conocidos se combinan adecuadamente con los métodos y composiciones de nanoestructura descritos en este documento para preparar baterías.

25 Como se describe en el presente documento, las nanoestructuras incluyen nanocables, nanopartículas o nanopelículas, adecuadamente nanoestructuras de Si, tales como nanocables de Si, y nanocables núcleo y cubierta (incluyendo núcleo y cubierta y cubierta). Las características y tamaños adecuados de las nanoestructuras, como los nanocables, también se describen en todas partes. También se describen aquí sustratos a base de carbono ejemplares.

30 De manera adecuada, las composiciones de sustrato a base de nanoestructuras de carbono utilizadas en la práctica de la presente invención comprenden aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 80 % en peso del ánodo, adecuadamente aproximadamente 10 % en peso. En realizaciones adecuadas, las nanoestructuras se mezclan con un polímero conductor de difluoruro de polivinilideno y grafito y/o carbono para preparar la suspensión en la etapa 404/414 que finalmente se convertirá en el ánodo de la batería. En el presente documento se describen polímeros conductores y materiales a base de carbono adicionales.

35 En realizaciones adecuadas, se dispone una membrana de polímero conductor (separador 208) entre el ánodo y el cátodo en la etapa 408/418. Membranas poliméricas conductoras ejemplares se describen en este documento o se conocen de otro modo en la técnica.

40 Los métodos para preparar el ánodo, separador y cátodo para formar la batería incluyen métodos de laminación, calentamiento, secado y almacenamiento (incluyendo temperaturas y tiempos) que son bien conocidos en la técnica. Véanse, por ejemplo, "Lithium batteries: Science and Technology" y las patentes estadounidenses números 6,165,642, 7,541,114, 6,440,606, 5,681,357, 5,688,293 y 5,834,135.

45 Como se describe en el presente documento, las composiciones de sustrato a base de carbono con nanoestructura utilizadas en la práctica de la presente invención se pueden utilizar de forma adecuada como aditivos en técnicas convencionales de formación de electrodos de batería (por ejemplo, ánodo). Por lo tanto, estos aditivos se sustituyen fácilmente en el proceso de fabricación de la batería simplemente reemplazando una parte de la suspensión de electrodos de la batería con los aditivos divulgados actualmente (por ejemplo, aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 80 % en peso, adecuadamente aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 20 % en peso o aproximadamente del 10 % en peso). Luego se sigue el resto del proceso tradicional de formación de baterías. No se requieren modificaciones adicionales cuando se utilizan los aditivos, aunque los procesos se pueden modificar más si se desea.

55 También se describen en el presente documento otros métodos para preparar una nanoestructura revestida de carbono. Como se muestra en el diagrama 1900 de flujo de la Fig. 19, con referencia a la Fig. 1D, adecuadamente tales métodos comprenden, en la etapa 1902, proporcionar un andamio 152 a nanoescala. Ejemplos de andamios a nanoescala incluyen nanocables, nanopolvo, nanobarras, nanopelículas, nanotubos, nanocristales ramificados, nanotetrápodos, trípodos, bipodos, nanocristales, nanopuntos, puntos cuánticos, nanopartículas, ramificados tetrápodos (por ejemplo, dendrímeros inorgánicos) y similares.

60 En una etapa 1904 del diagrama 1900 de flujo, se dispone un polímero que contiene carbono en el andamio 152 a nanoescala. El polímero que comprende carbono puede comprender, por ejemplo, caucho de estireno butadieno (SBR), carboximetilcelulosa (CMC), fluoruro de polivinilideno (PVDF) y similares, y combinaciones de los mismos.

En una etapa 1906, el polímero que contiene carbono se calienta para formar un revestimiento de carbono 156 en el andamio 152 a nanoescala. El polímero que comprende carbono se puede calentar de aproximadamente 160 °C a aproximadamente 1000 °C. Por ejemplo, el polímero que contiene carbono se puede calentar de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 400 °C, de aproximadamente 250 °C a aproximadamente 350 °C o aproximadamente 300 °C. Como otro ejemplo, se puede calentar a aproximadamente 600 °C a aproximadamente 800 °C, aproximadamente 650 °C a aproximadamente 750 °C o aproximadamente 700 °C. Como otro ejemplo, se puede calentar a aproximadamente 800 °C a aproximadamente 1000 °C, aproximadamente 850 °C a aproximadamente 950 °C, o aproximadamente 900 °C. El polímero que contiene carbono se puede calentar durante una duración de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 5 horas, de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 3 horas o aproximadamente 2 horas. El calentamiento puede realizarse en presencia de un gas inerte, como neón, argón, criptón o xenón.

Como se ilustra en la etapa 1908, tales métodos también pueden incluir opcionalmente la disposición de una capa 154 basada en Si (por ejemplo, Si cristalino y/o Si amorfo) en el andamio 152 a nanoescala, antes de desechar el polímero que comprende carbono, en cuyo caso el polímero que contiene carbono se dispone sobre la capa 154 a base de Si.

Como se describe en el presente documento, en los ejemplos que se exponen a continuación, y en la Solicitud de Patente Provisional No. 61/179,663, presentada el 19 de mayo de 2009, la presente invención supera las limitaciones del silicio a granel y aprovecha la alta capacidad de carga del silicio en la forma de nanocables. Los nanocables tienen adecuadamente diámetros en el rango de 10 nanómetros y relaciones de aspecto de aproximadamente 1000. Los nanocables son capaces de absorber los grandes cambios de volumen causados por litación y des-litación durante la carga y descarga sin perder su integridad estructural.

Los siguientes ejemplos describen el comportamiento de los nanocables de silicio (SiNW) en la práctica. Para su implementación en baterías de iones de litio, los SiNW se utilizan adecuadamente como relleno de bajo volumen (aproximadamente 5 - 30 % en peso) en ánodos. Este enfoque permite una fácil integración en las líneas de productos existentes y, al mismo tiempo, proporciona un aumento significativo en el rendimiento. Se ha encontrado que una adición del 10 % en peso de SiNW da como resultado un aumento de la capacidad del ánodo de la batería de aproximadamente 30 % - 50 %.

Habiendo descrito ahora la presente invención en detalle, la misma se entenderá más claramente con referencia a los siguientes ejemplos, que se incluyen aquí con fines ilustrativos únicamente y no pretenden ser limitantes de la invención.

## Ejemplos

### Preparación y caracterización de nanocables de Si

#### Desarrollo y forma de nanocables de Si

Se utilizan métodos de vapor-líquido-sólido (VLS) para cultivar nanocables de Si. Los cables son monocristalinos con diámetros entre aproximadamente 20 nm y aproximadamente 200 nm y longitudes entre aproximadamente 1 µm y aproximadamente 50 µm. Los procesos de desarrollo permiten altos grados de libertad en el diseño de forma, tamaño, composición, etc. Por ejemplo, se pueden fabricar nanocables sustancialmente rectos y con un rendimiento superior al 99 % aproximadamente (ver Figura 5A). Para aplicaciones de batería, se utiliza adecuadamente una estructura entretrejida, entrelazada o superpuesta (véase la figura 5B). Los nanocables también pueden doparse fácilmente, así como cultivarse como aleaciones o materiales multifásicos. De manera adecuada, se producen nanocables de Si de aproximadamente 20 nm - 60 nm de diámetro en una configuración de núcleo/capa donde la capa consiste en una capa delgada de carbono que está en su mayoría unida covalentemente al silicio. Esta cubierta de carbono proporciona la trayectoria para la conductividad electrónica.

Sustratos de Desarrollo Adecuados para Nanocables de Silicio para Aplicaciones de Batería: Negro de Carbono, Grafito, Grafeno (los sustratos de desarrollo de negro de carbono y grafeno no forman parte de la invención reivindicada).

Los nanocables de silicio se pueden preparar en una variedad de diferentes materiales de sustrato y factores de forma. Para su uso como aditivo en suspensiones de baterías, los nanocables se desarrollan adecuadamente sobre negro de carbono, grafito o sobre superficies de polvo de nanoplacas de grafeno sueltas. En los tres casos, es muy sencillo mezclar las composiciones/aditivos de sustrato/nanocables de Si en los materiales del ánodo. Como se describe a lo largo del presente documento, el desarrollo de nanocables de Si sobre grafeno o polvos de carbono permite que las estructuras se adapten al gran cambio de volumen durante la litación y la des-litación de materiales de Si. Por lo tanto, los materiales de nanocables de Si se pueden utilizar directamente en tintas o suspensiones a base de grafito.

El negro de carbono es un sustrato de desarrollo eficaz para los nanocables, así como un material de matriz adecuado para un ánodo de batería, y puede integrarse fácilmente en formulaciones en suspensión. Los nanocables se pueden cultivar en negro de carbono, así como en otros sustratos, en densidades que se pueden ajustar en una amplia gama

y, por lo tanto, se pueden adaptar a las características de rendimiento deseadas. La Fig. 6 muestra una micrografía SEM de nanocables de silicio desarrollados sobre negro de carbono. Los nanocables forman una red entrelazada y superpuesta que proporciona una gran cantidad de superficie y accesibilidad para la litación y el transporte iónico y de electrones.

5 Las micrografías de las Figs. 7A y 7B muestran nanocables de Si desarrollados sobre una hoja de grafito, con un aumento alto (A) y bajo (B). Figs. 24A y 24B muestran nanocables de Si a bajo aumento (A) y alto aumento (B). El diámetro medio de los nanocables es de unos 45 nm.

10 Las Figs. 8A y 8B muestran micrografías SEM de polvos sueltos de microhojas de grafeno (A) y nanocables de silicio desarrollados en el polvo de grafeno (B). El diámetro medio de los nanocables es de 50 nm. Los nanocables de Si desarrollados sobre los polvos de nanolaminas de nano o micro grafeno proporcionan una gran superficie y una alta flexibilidad mecánica a los aditivos. Tanto la lámina de grafito como el polvo de grafeno permiten acomodar el cambio de volumen de los nanocables de Si y proporcionan una alta conductividad electrónica.

15 La Fig. 9 muestra una micrografía de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nanocables 900 de silicio con un núcleo 902 cristalino y una capa 904 amorfa. Los nanocables de Si tienen adecuadamente una estructura núcleo y cubierta con relaciones de diámetro de núcleo a capa ajustables. El núcleo es cristalino y la cubierta amorfa. La capa superficial final es una fina cubierta de carbono conductora de la electrónica que está unida en su mayor parte covalentemente a la cubierta. Los nanocables tienen dimensiones radiales del orden de unos cien radios atómicos y, por tanto, tras la litación, permiten que la deformación reticular se absorba elásticamente. Cuando la deformación se vuelve demasiado grande para adaptarse elásticamente, se produce una transformación de fase de Si cristalino a amorfo. Tras la incorporación continua de átomos de litio en el cristal, los nanocables eventualmente acomodan la tensión creciente a través de la deformación plástica y la creación de protuberancias o estructuras 906 en forma de  
20 hojas que se extienden desde la superficie de los nanocables.

Estas protuberancias en material de película delgada dan como resultado una reducción de la conductividad del propio material de Si y, por lo tanto, disminuir la capacidad del material de Si sobre el ciclo. Sin embargo, en el caso de los nanocables de núcleo de Si recubiertos con una capa de C, estas protuberancias proporcionan el beneficio de crear  
30 más área de superficie e incluso trayectorias de difusión más cortas para los iones de litio en comparación con un nanocable liso. Además, la pérdida de conductividad electrónica se evita por la presencia de carbono en la superficie del cable y polvos de carbono o polvos de grafito en el electrodo. Esta superficie adicional proporciona un aumento, en lugar de una disminución, en la capacidad de un ánodo de batería que contiene nanocables de Si de la presente invención con un número creciente de ciclos de carga.

35 Los nanocables proporcionan una trayectoria de conducción electrónica continua que no parece lograrse al mismo nivel que las nanopartículas esféricas. Las esferas, por su propia naturaleza, solo tienen un número limitado de contactos puntuales de esfera a esfera que contribuyen a la conductividad electrónica. Los nanocables también proporcionan un grado adicional de libertad para ajustar la porosidad.

40 Las Figs. 25A y 25B muestran micrografías TEM de nanocables de silicio con un núcleo cristalino (alrededor de 15 a 20 nm de grosor) y una combinación de una capa amorfa (Si-O puede estar involucrada) y una capa de poli-Si (alrededor de 10 a 15 nm de grosor) cubierta por una cubierta de carbono. Refiriéndose a la Fig. 25A, el nanocable 2500 de silicio tiene un núcleo 2502 cristalino de aproximadamente 14.76 nm con una cubierta de carbono, que comprende un primer lado 2504 y un segundo lado 2506. El primer lado 2504 de la cubierta de carbono tiene un grosor de aproximadamente 13.2 nm y el segundo lado 2506 de la cubierta de carbono tiene un grosor de aproximadamente 10.03 nm. Refiriéndose a la Fig. 25B, el nanocable de silicio 2550 tiene un núcleo cristalino 2552 de aproximadamente 19.44 nm con una cubierta de carbono, que comprende un primer lado 2554 y un segundo lado 2556. El primer lado 2554 de la cubierta de carbono tiene un grosor de aproximadamente 13.93 nm y el segundo lado 2556 de la cubierta de carbono tiene un grosor de aproximadamente 11.42 nm.

Capacidad de los nanocables de Si en un electrodo de acero inoxidable con contraelectrodo de lámina de litio

55 Para medir la capacidad de carga y la eficiencia del ciclo de los nanocables de Si, los nanocables se cultivaron en un sustrato de acero como ánodo (el acero no es un sustrato de desarrollo de la invención reivindicada), y se usaron junto con una hoja de litio como el contraelectrodo.

60 La Fig. 10 muestra la capacidad de carga y la eficiencia del ciclo para nanocables con dos diámetros diferentes. Los cables de diámetro más delgado (40 nm) (diamantes sólidos en la figura) alcanzan la capacidad teórica de silicio a granel de 4200 mAh/g de capacidad máxima durante el primer ciclo, con una eficiencia del primer ciclo del 85 % (cuadrados abiertos en la figura). La capacidad de carga disminuye al aumentar el número de ciclos, lo cual es un artefacto de la disposición experimental y es causado por la falta de aglutinante y aditivos. Los nanocables más gruesos (80 nm) demuestran una capacidad inicial más pequeña (2110 mAh/g) (círculos sólidos en la figura) que aumenta con el aumento del número de ciclos de carga. Este comportamiento puede entenderse por el hecho de que las distancias de difusión para Li son más largas y la relajación de la deformación a través de protuberancias superficiales más difícil. La pérdida del primer ciclo en este caso también es del 15 % (círculos abiertos en la figura).

Estas mediciones demuestran claramente que la capacidad de carga teórica se puede demostrar con cables de 40 nm de grosor. Como se describe a continuación, estos nanocables de Si se han utilizado para desarrollar un electrodo que proporciona una capacidad mejorada que se puede mantener durante 80 ciclos sin poca o ninguna reducción.

5

Comparación de nanocables de silicio con películas finas y polvo de silicio

Los nanocables de Si se comportan de manera bastante diferente a las películas delgadas de Si, Si a granel o polvos de Si. Cuando se producen nanocables de silicio sobre un sustrato de acero inoxidable, también se produce una fina capa de silicio sobre el sustrato inoxidable entre las bases de los nanocables. Por lo tanto, las mediciones proporcionadas aquí contienen contribuciones tanto de los nanocables como de la película delgada de Si. La Figura 11 muestra las curvas de corriente frente a potencial tomadas a 0.1 mV/s para Si NW con diferentes diámetros. Los picos agudos a 0.48 V están directamente relacionados con los nanocables de Si. La característica a 0.29 V es la firma del silicio en forma de películas delgadas. Para cables muy delgados, la fracción de volumen de la película delgada se vuelve lo suficientemente grande como para que su contribución contribuya al escaneo actual versus potencial. La gran corriente en el pico de carga del silicio es parte de la razón por la que los nanocables permiten una carga rápida.

10

15

20

Se puede ver un comportamiento claramente diferente en la Fig. 12, donde una película delgada de silicio sin nanocables se compara con una película delgada con nanocables. Para el escaneo de la muestra con nanocables, se observa el pico extra cercano a 0.5 V.

25

La Fig. 26 muestra mediciones de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), que ilustra las diferencias entre SiNW y polvos de Si. El FTIR sugiere que Si-O se estira aproximadamente a  $1070\text{ cm}^{-1}$ , lo que indica que puede existir  $\text{SiO}_2$  en los materiales de la cubierta.

30

Recubrimiento de carbono en nanocables de Si

Un recubrimiento de carbono mejora de forma adecuada la conductividad de los nanocables de Si y la capacidad de integrar los nanocables de Si en suspensiones a base de carbono para baterías de iones de litio. Un polímero a base de carbono (como SBR, CMC, PVDF, etc.) se usa típicamente como aglutinante en las suspensiones de la batería. En algunas realizaciones, el aglutinante se utiliza como fuente de carbono para el revestimiento de carbono de los nanocables de Si. Carbonizar el polímero a base de carbono para formar un recubrimiento de carbono sobre los nanocables de Si también puede mejorar la interacción entre el polímero a base de carbono y el recubrimiento de carbono sobre los nanocables de Si.

35

40

Las Figs. 21A y 21B son micrografías que muestran nanocables de Si 2104 que tienen un revestimiento 2102 de carbono. El revestimiento 2102 de carbono se consiguió descomponiendo SBR (caucho de estireno butadieno). En este ejemplo, los nanocables 2104 de Si se mezclaron con SBR y luego se calentaron a aproximadamente  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas en presencia de argón para formar un revestimiento 2102 de carbono.

45

La Fig. 22 es una micrografía que muestra nanocables de Si 2204 que tienen un revestimiento 2202 de carbono. El revestimiento 2202 de carbono se logró mediante la descomposición de PVDF (poli (fluoruro de vinilideno)). En este ejemplo, los nanocables 2204 de Si se mezclaron con PVDF y luego se calentaron a aproximadamente  $900\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas en presencia de argón para formar el revestimiento 2202 de carbono.

50

Los nanocables de Si que tienen un revestimiento de carbono (por ejemplo, una capa superficial de carbono o una cubierta de carbono) muestran un mejor rendimiento cíclico cuando se utilizan en una batería de iones de litio. El rendimiento mejorado puede deberse a la formación de películas pasivantes en la superficie de los materiales de los electrodos, especialmente para Si y Si recubierto de carbono.

55

Las Figs. 23A y 23B son micrografías que muestran nanocables de Si usados en realizaciones de la presente invención después de varios ciclos de carga/descarga. La Fig. 23A ilustra que no se produjeron cambios morfológicos significativos después de 2 ciclos de carga/descarga. La Fig. 23B ilustra que los nanocables de Si se volvieron más porosos después de 10 ciclos de carga/descarga.

60

Las Figs. 23C y 23D son micrografías que muestran nanocables de Si recubiertos de carbono usados en realizaciones de la presente invención después de varios ciclos de carga/descarga. Los nanocables de Si en estas figuras fueron recubiertos de carbono usando PVDF descompuesto. Después de 2 ciclos de carga/descarga, como se ilustra en la Fig. 23C, no hubo cambios morfológicos significativos en los nanocables de Si recubiertos de carbono, y el recubrimiento de carbono aún está intacto. Después de 10 ciclos de carga/descarga, como se ilustra en la Fig. 23D, no hubo cambios morfológicos significativos en los nanocables de Si recubiertos de carbono, pero el recubrimiento de carbono se dividió a lo largo de los nanocables de Si.

65

Preparación y caracterización de ánodos utilizando aditivos de sustrato a base de nanocables de carbono

## Aumento de la capacidad del ánodo y del ciclo de vida

Para aproximar las formulaciones de baterías comerciales y para propósitos de referencia y control, se utilizó una mezcla de 80 % de grafito con 10 % de carbono y 10 % de PVDF (Li-G-C-PVDF) como una suspensión de batería. Para determinar la capacidad de los materiales de nanocables de la presente invención, se reemplazó el 10 % del grafito con material de nanocables de Si al 10 % (Li-SiNW-G-C-PVDF). La Fig. 13 muestra un aumento resultante en la capacidad cuando se utilizan los nanocables. La ganancia de capacidad es inicialmente del 30 % y continúa aumentando hasta el 50 % después de aproximadamente 60 ciclos de carga/descarga. El aumento de capacidad con el número de ciclos puede explicarse examinando una micrografía SEM de la estructura de los Si NW después de algunos ciclos (Figura 14). Las superficies anteriormente lisas de los nanocables se microestructuran, aumentando el área de la superficie, aumentando así el área interfacial entre el silicio y el conductor de iones y acortando las trayectorias de difusión del Li en los nanocables de Si.

La Fig. 27 muestra un gráfico de capacidad en función del número de ciclo para un primer ánodo que comprende 10 % de nanocables de Si, 10 % de PVDF y 80 % de carbono de grafito, y un segundo ánodo que comprende sólo carbono de grafito y PVDF. Los rendimientos cíclicos se obtuvieron con las celdas después de 10 ciclos de voltaje constante (CV) y 3 de corriente constante (CC). Los resultados de los ciclos mostrados en la Fig. 27 se probaron usando ciclos CC de aproximadamente 1.5 horas/medio ciclo. Para el primer ánodo (que comprende nanocables de Si, grafito y PVDF), se logró una ganancia de capacidad de más del 30 % en 250 ciclos.

## Batería de iones de litio: Tasas de respuesta rápida al pulso actual para material de nanocables

La Fig. 15 muestra el comportamiento del ciclo de carga de una celda de ánodo de Li SiNW/cátodo de Li CoO<sub>2</sub> en comparación con la misma celda sin nanocables como control. La celda que contiene los nanocables en el ánodo exhibe una tasa de respuesta muy rápida a varios pulsos de corriente (por ejemplo, a 1 mA en intervalos de tiempo de 3 segundos). Esta velocidad rápida se puede atribuir a una gran área de superficie y trayectos de difusión cortos para los iones de Li, así como a una estructura de red única que proporciona una conducción electrónica eficiente.

## Distribución uniforme del aglutinante polimérico

Como se describe en el presente documento, de manera adecuada los nanocables usados en la práctica de la presente invención están dispuestos en una red entretejida, entrelazada o solapada. Sin embargo, para un diseño de batería eficiente, es importante distribuir uniformemente el carbono, así como el aglutinante (por ejemplo, polímero conductor o "aglutinante de polímero"). Para demostrar la distribución uniforme del polímero, se usó NAFION® teñido con plomo (Pb) como sustancia modelo que se pudo rastrear usando análisis de rayos X de dispersión de energía (EDX). Las Figs. 16A-16C muestran mapas elementales EDX de microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM) de nanocables de Si (16A), carbono (16B) y Pb (16C) que demuestran la distribución uniforme de C y aglutinante en los nanocables de Si. El área de superficie de la red de nanocables se puede ajustar a 30-100 m<sup>2</sup>/g para nanocables de 20-60 nm, que es sustancialmente mayor que la de los polvos de grafito (~1 m<sup>2</sup>/g) en las baterías comerciales.

Los electrodos de batería tratados térmicamente pueden mejorar la distribución del aglutinante y, por lo tanto, pueden conducir a un mejor ciclo. En un ejemplo, una hoja con PVDF-SiNW-negro de carbono conductor de grafito se calentó a 300 °C bajo 4 % de hidrógeno en argón durante 8 horas. El punto de fusión del PVDF es de aproximadamente 160 °C. La temperatura de inicio de la descomposición de PVDF es superior a 350 °C, por lo que 300 °C es una temperatura eficaz para los tratamientos térmicos de las realizaciones de la presente invención.

Los electrodos de nanocable-grafito-PVDF de Si tratados térmicamente pueden mejorar la adhesión al colector de corriente (por ejemplo, Cu) y, lo que es más importante, pueden formar una capa de revestimiento relativamente densa/uniforme. La adhesión mejorada de las capas de revestimiento en el colector de corriente puede conducir a un mejor rendimiento cíclico. Además, una mejor interacción entre el aglutinante y los polvos de material activo también puede resultar en cambios reducidos en la interfase de electrolitos sólidos (SEI), que también influye en el rendimiento cíclico.

## Fabricación e integración en preparaciones de suspensión existentes

Como se describe en el presente documento, los nanocables de Si se pueden disponer sobre varios sustratos. Usando los métodos descritos a lo largo del presente documento, diámetro del nanocable (por ejemplo, 20-200 nm), longitud (por ejemplo, hasta aproximadamente 50 um), concididad (generalmente apuntada a cero), distribución de tamaño (> +/- 20 % de ancho completo a la mitad máximo), y el dopaje (si se desea), en un amplio rango y con alto rendimiento, se puede controlar fácilmente. Se pueden producir fácilmente nanocables con núcleos de Si y cubiertas de SiC con relaciones núcleo/cubierta ajustables y capas superficiales de grafito. La producción se ha aumentado en 100 veces desde la escala de laboratorio y se ha probado con éxito en un prototipo para una línea de fabricación diseñada para una producción de alto volumen (50 toneladas de Si NW por año).

En la Fig. 17 se muestra un proceso de fabricación ejemplar. Este proceso utiliza un método de alto volumen y alta densidad para cultivar nanocables como se describe en la Solicitud de Patente Provisional de EE. UU. No. 61/221,501, presentada el 29 de junio de 2009, titulada "Methods for Growth of High Density Nanowires", expediente del abogado

No. 2132.0680000, y en la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos No. 61/179.663, presentada el 19 de mayo de 2009. El desarrollo de nanocables de Si utiliza adecuadamente la nucleación de nanocables de catalizadores coloidales de oro en un entorno de deposición de vapor químico rico en silicio. Como se expone en la Figura 17, los métodos de producción mostrados en el diagrama 1700 de flujo comprenden adecuadamente la etapa 1702, en el que se estampa una hoja de aluminio. En la etapa 1704, la hoja se limpia luego usando disolventes convencionales, y en la etapa 1706 se prepara una superficie de sustrato (por ejemplo, un sustrato a base de carbono). El coloide de oro se dispone sobre el sustrato en la etapa 1708, seguido del secado en la etapa 1710. A continuación, se realiza el desarrollo de nanocables en la etapa 1712 usando un proceso VLS (también se pueden usar otros procesos como los descritos en este documento). A continuación, los nanocables se recogen (por ejemplo, mediante sonicación) en la etapa 1714, se filtran en la etapa 1716 y se secan en la etapa 1718. Los nanocables se pueden triturar en bolas en la etapa 1720 para usarlos como aditivos como se describe en el presente documento. Adecuadamente, como se describe en la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos No. 61/221,501, presentada el 29 de junio de 2009, titulada "Methods for Growth of High Density Nanowires", Expediente del Abogado No. 2132.0680000, y Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos No. 61/179.663, se utiliza el conjunto de cartucho 1722 para facilitar la preparación de un gran número de nanocables.

La Fig. 18 describe un proceso ejemplar de introducir los aditivos en los protocolos de preparación de lechada existentes/diseño 1800 de equipo de preparación de suspensión existentes. Como se muestra en la Fig. 18, los protocolos de preparación ejemplares/diseño 1800 de equipo incluyen adecuadamente la bomba 1802, los sopladores 1804 y 1810 de transferencia de polvo, y el mezclador 1806 de suspensión positivo y el mezclador 1808 de suspensión negativo. Los mezcladores de suspensión positiva y negativa alimentan las bombas 1812 y 1814 de suspensión, respectivamente. Las bombas 1812 y 1814 de suspensión alimentan el secador 1818 de revestimiento positivo y el secador 1820 de revestimiento negativo, respectivamente. También se proporciona un mecanismo 1816 de recuperación de disolvente. El secador 1818 de revestimiento positivo y el secador 1820 de revestimiento negativo se introducen en el almacenamiento 1822 de rodillos, lo que finaliza el diseño de equipo/protocolo de preparación ejemplar 1800. Como se describe a lo largo del presente documento, los aditivos se agregan adecuadamente en 1824 a la flor 1810 de transferencia de polvo, que luego se mezclan y preparan en ánodos. Los expertos en la técnica podrán imaginar fácilmente otros protocolos de preparación/diseños de equipos adecuados, y el diseño que se muestra en 1800 se proporciona con fines ilustrativos únicamente como ejemplo.

Se han presentado realizaciones ejemplares de la presente invención. La invención no se limita a estos ejemplos. Estos ejemplos se presentan en el presente documento con fines ilustrativos y no limitativos.

Todas las publicaciones, patentes y solicitudes de patente mencionadas en esta especificación son indicativas del nivel de habilidad de los expertos en la técnica a la que pertenece esta invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Un electrodo de ánodo de batería que comprende:
  - 5 (1) una o más nanoestructuras que comprenden silicio desarrolladas y unidas a un polvo a base de carbono que comprende partículas de grafito de 5  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$  de tamaño, en el que las nanoestructuras son nanocables que tienen una estructura de núcleo y cubierta, y en el que los nanocables tienen un diámetro de 20 nm a 200 nm y una longitud de 0.1  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ , y en el que los nanocables comprenden Li insertado en los nanocables,
  - 10 (2) un material a base de carbono, y
  - (3) un polímero conductor que se coloca sobre las nanoestructuras,

en el que el electrodo comprende del 1 % en peso al 80 % en peso de las nanoestructuras dispuestas sobre el polvo a base de carbono.
- 15 2. El electrodo de ánodo de batería de la reivindicación 1, en el que el núcleo de los nanocables comprende silicio y la cubierta de los nanocables comprende carbono.
- 20 3. El electrodo de ánodo de batería de la reivindicación 1, en el que el material a base de carbono se selecciona entre negro de carbono, grafito, grafeno, polvo de grafeno y lámina de grafito.
4. El electrodo de ánodo de batería de la reivindicación 1, en el que el polímero conductor es polipirrol, politiofeno, óxido de polietileno, poli(acrilonitrilo), poli(succinato de etileno), polipropileno, poli( $\beta$ -propiolactona), un fluoropolímero sulfonado, poliimida o poli(ácido acrílico).
- 25 5. El electrodo de ánodo de batería de la reivindicación 1, en el que el polvo a base de carbono comprende partículas de grafito de un tamaño de 15  $\mu\text{m}$  a 25  $\mu\text{m}$ .
- 30 6. El electrodo de ánodo de batería de la reivindicación 1, en el que el electrodo comprende del 5 % en peso al 20 % en peso de las nanoestructuras dispuestas sobre el polvo a base de carbono.
7. El electrodo de ánodo de batería de la reivindicación 1, que comprende además nanopartículas en la superficie de los nanocables, en el que las nanopartículas son nanopartículas de Si, nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , partículas o capas de grafito, o partículas o capas de grafeno.
- 35 8. El electrodo de ánodo de batería de la reivindicación 1, en el que los nanocables son porosos.
9. El electrodo de ánodo de batería de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las nanoestructuras están incorporadas en una lámina de Li.
- 40 10. Una batería que comprende:
  - un electrodo de ánodo de batería como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1-9,
  - 45 un cátodo, y
  - un separador colocado entre el ánodo y el cátodo.
11. La batería de la reivindicación 10, en la que el separador es un polímero microporoso seleccionado de difluoruro de polivinilideno, polipirrol, politiofeno, óxido de polietileno, poli(acrilonitrilo), poli(succinato de etileno), polipropileno, poli( $\beta$ -propiolactona), y un fluoropolímero sulfonado.
- 50 12. La batería de la reivindicación 10 u 11, que comprende además un electrolito.
13. La batería de la reivindicación 12, en la que el electrolito comprende una sal de metal alcalino disuelta en un disolvente orgánico.
- 55 14. La batería de la reivindicación 12, en la que el electrolito comprende una sal de metal alcalino mezclada con un polímero iónicamente conductor o un material inorgánico iónicamente conductor para formar una suspensión.
- 60 15. La batería de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en la que la batería es una batería de iones de litio.

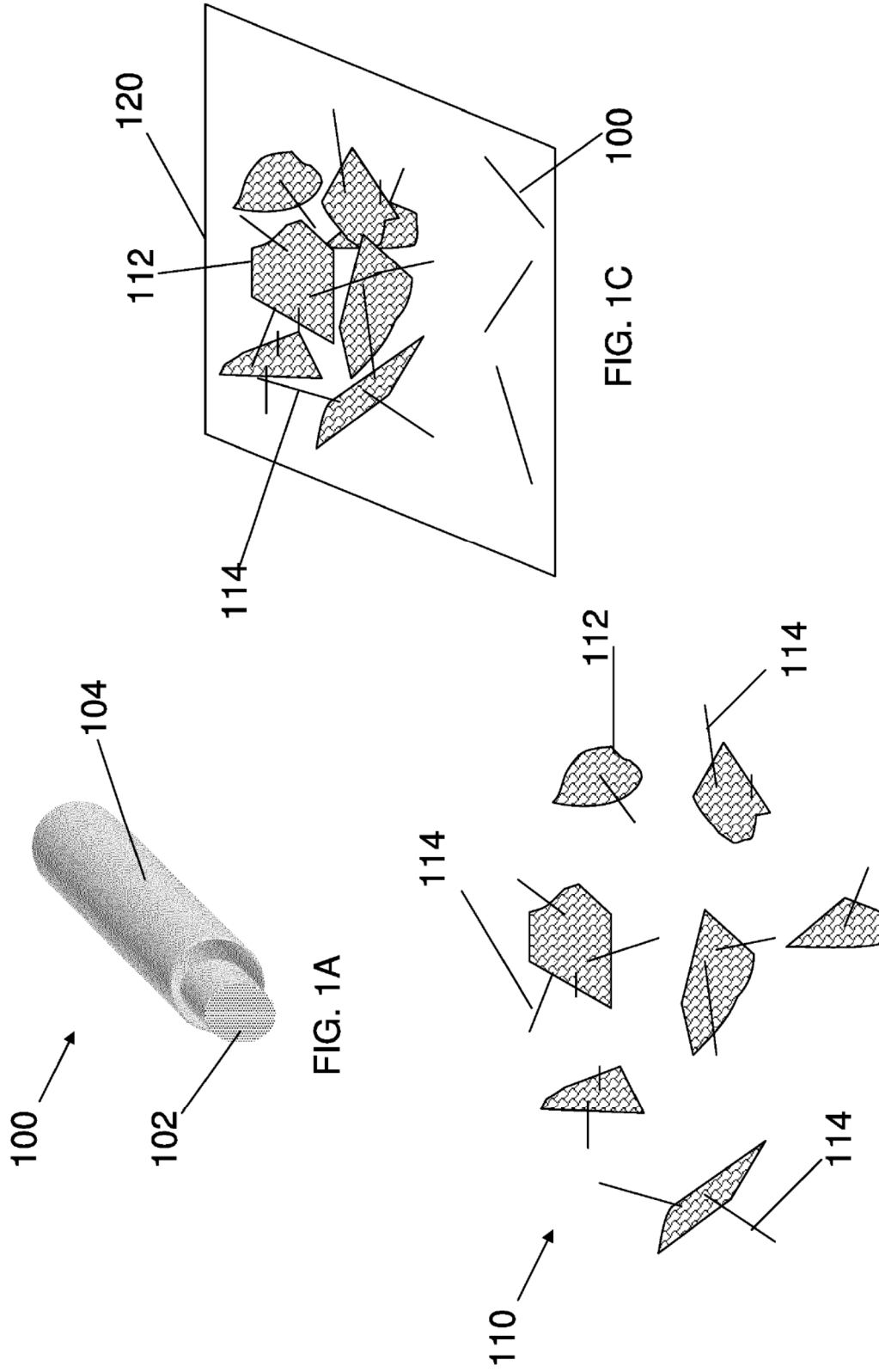
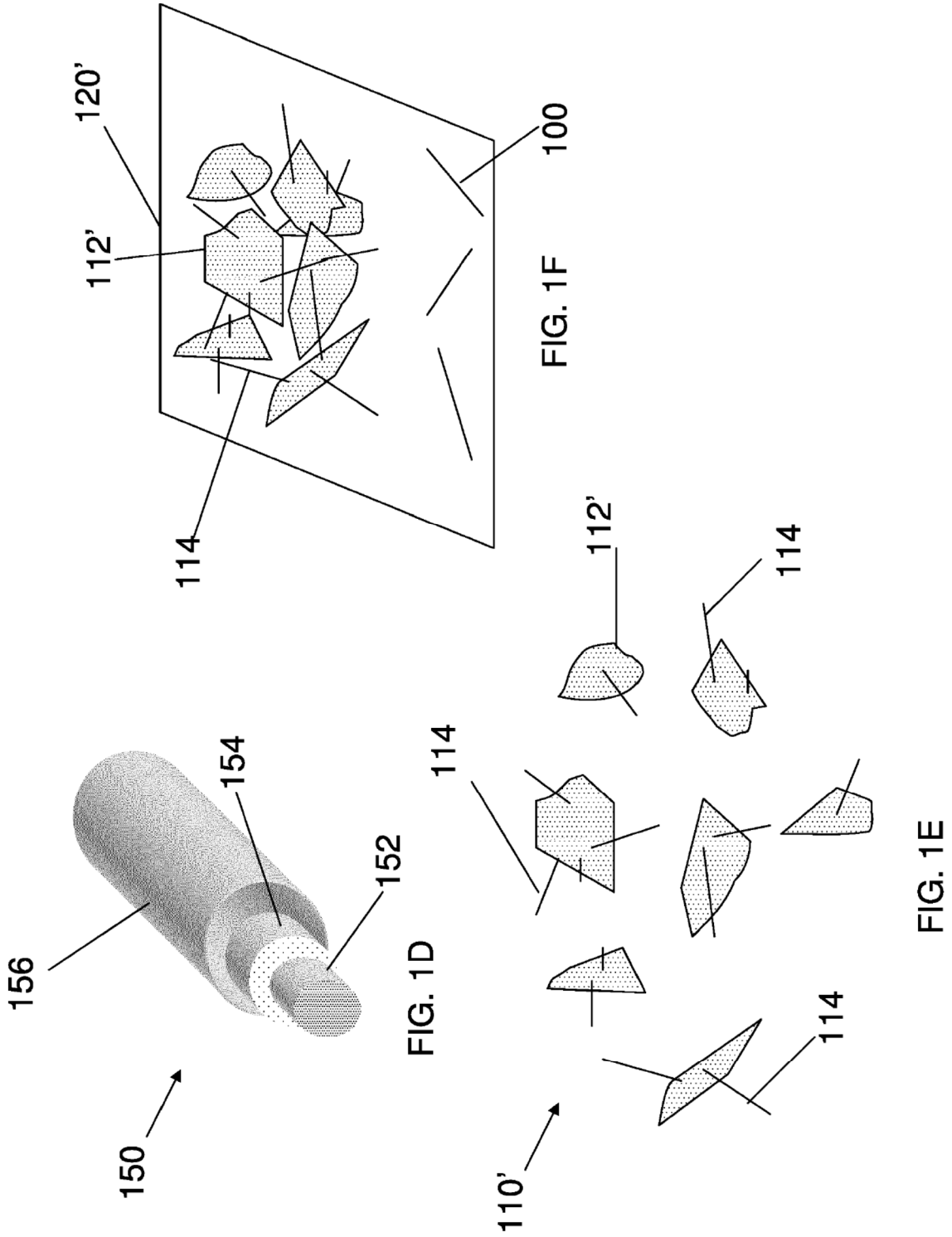


FIG. 1A

FIG. 1B

FIG. 1C



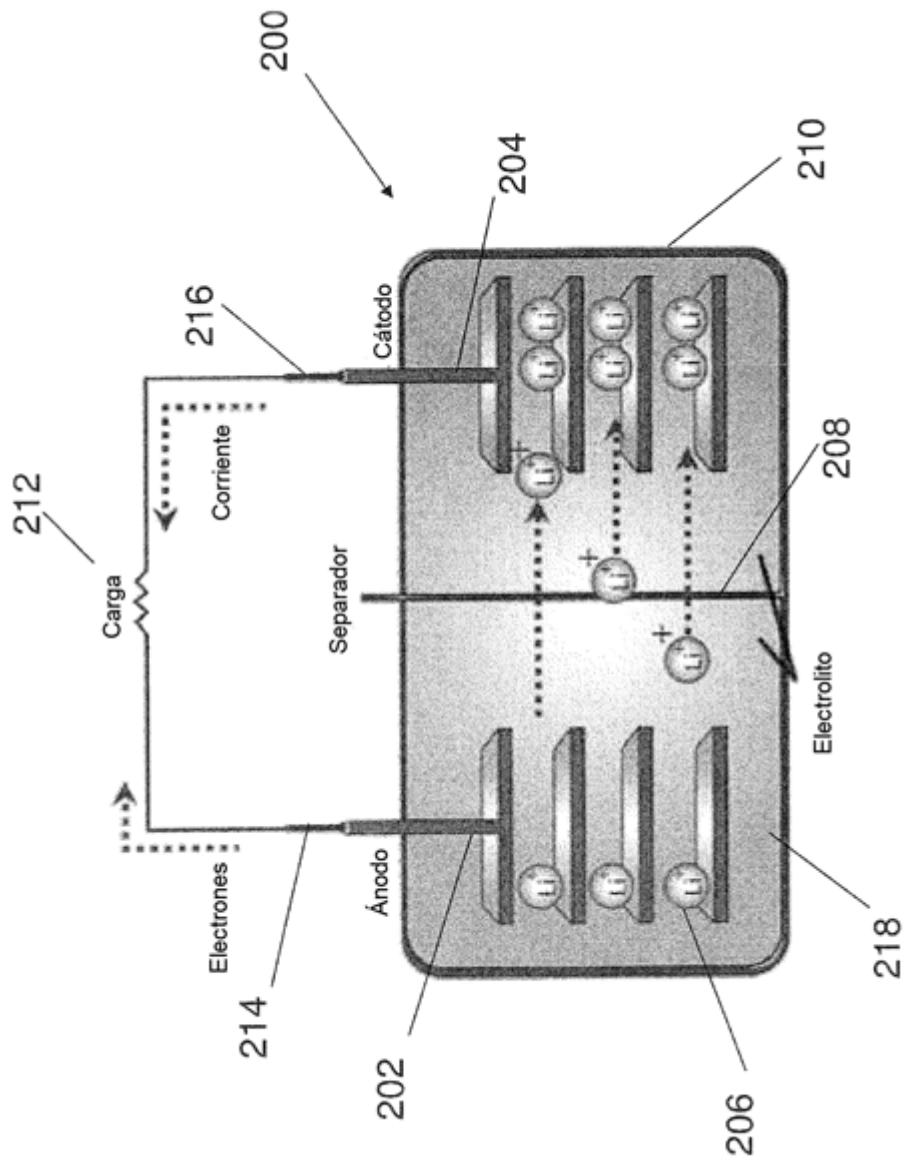


FIG. 2

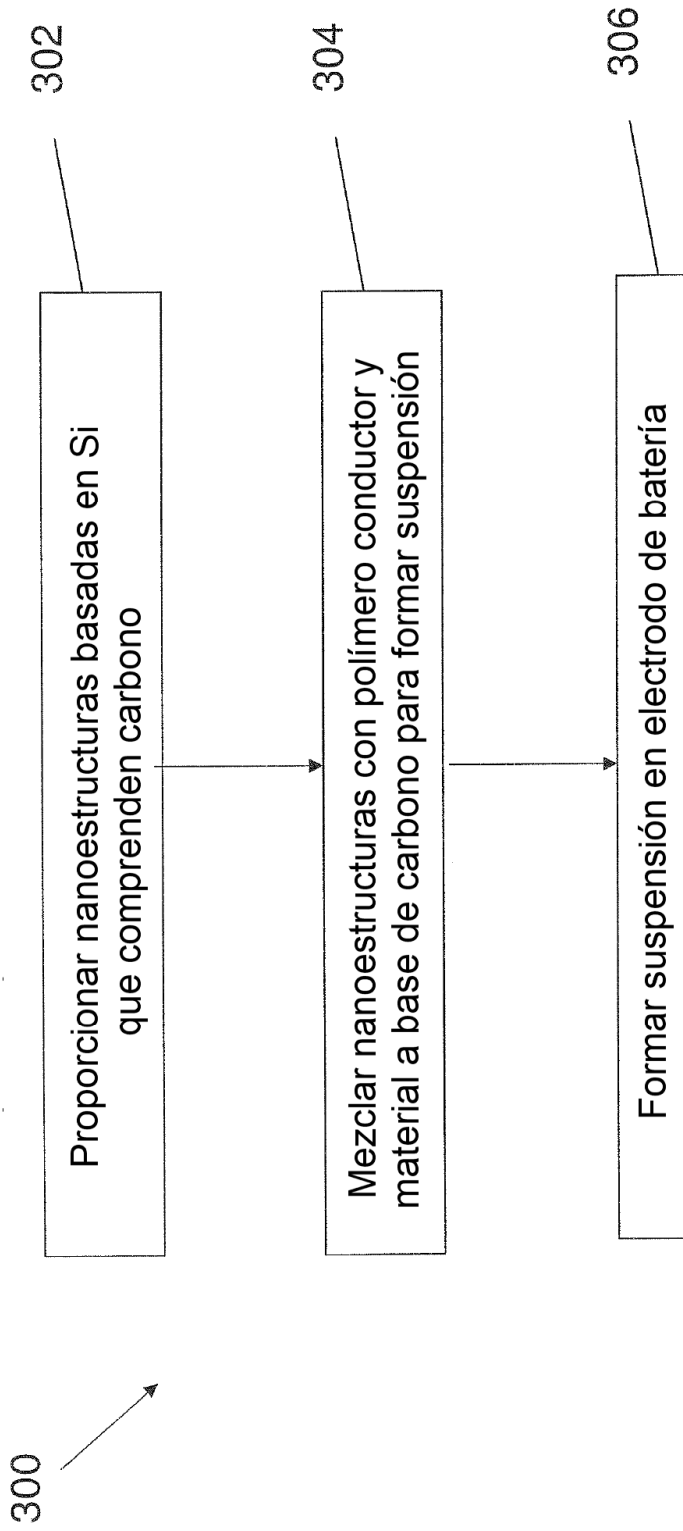


FIG. 3A

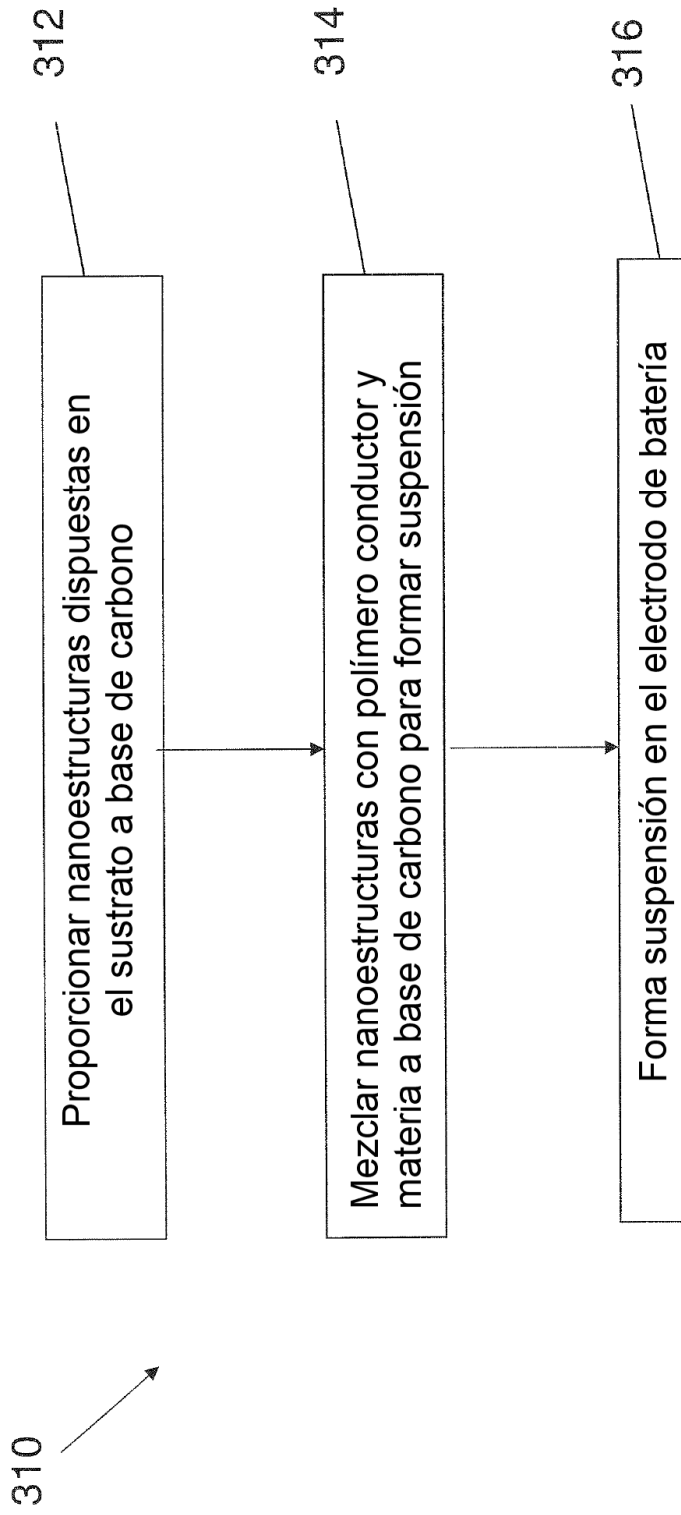


FIG. 3B

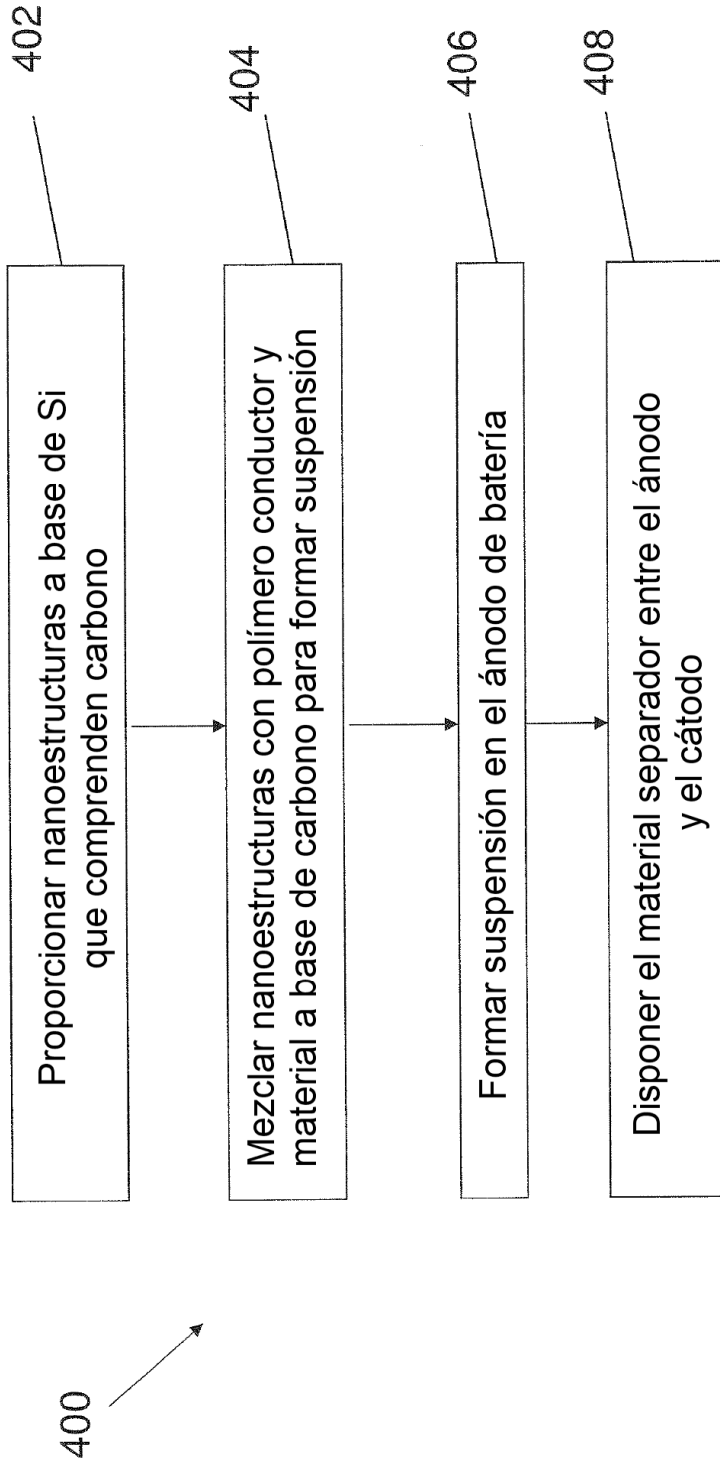


FIG. 4A

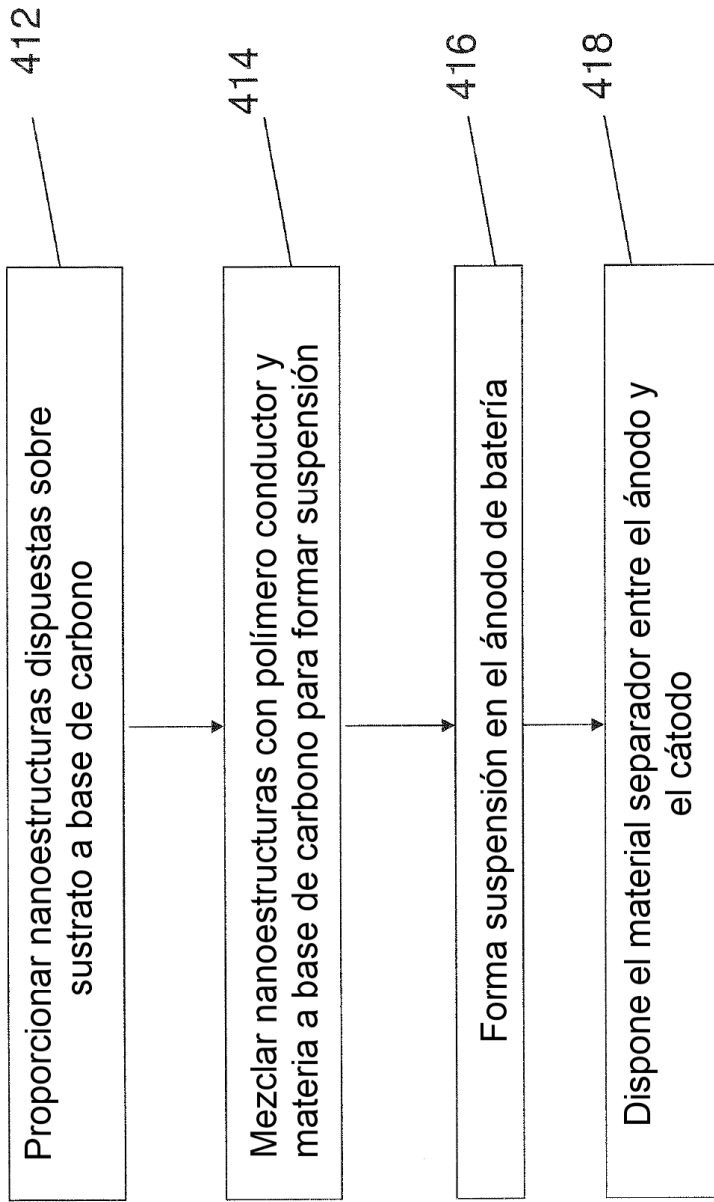


FIG. 4B

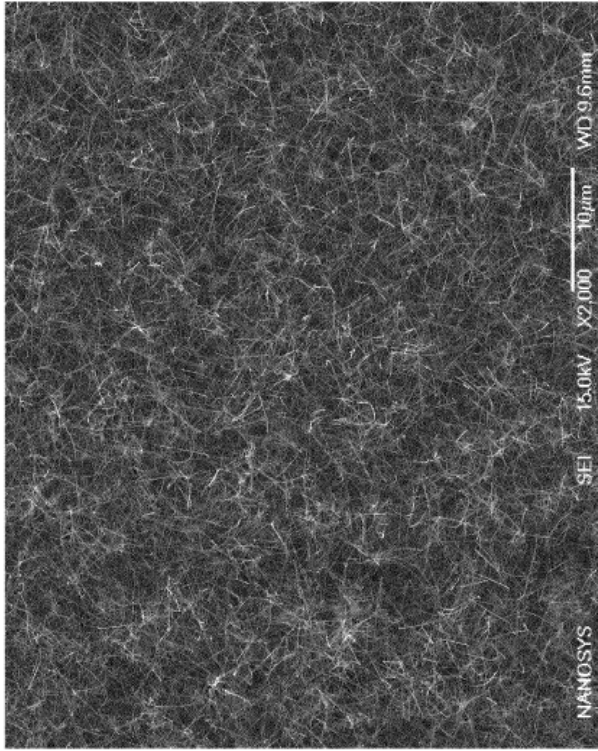


FIG. 5B

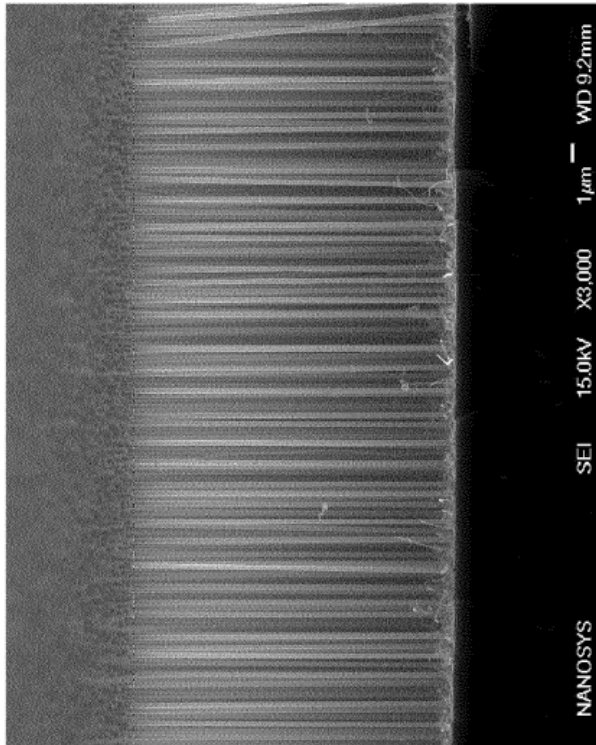


FIG. 5A

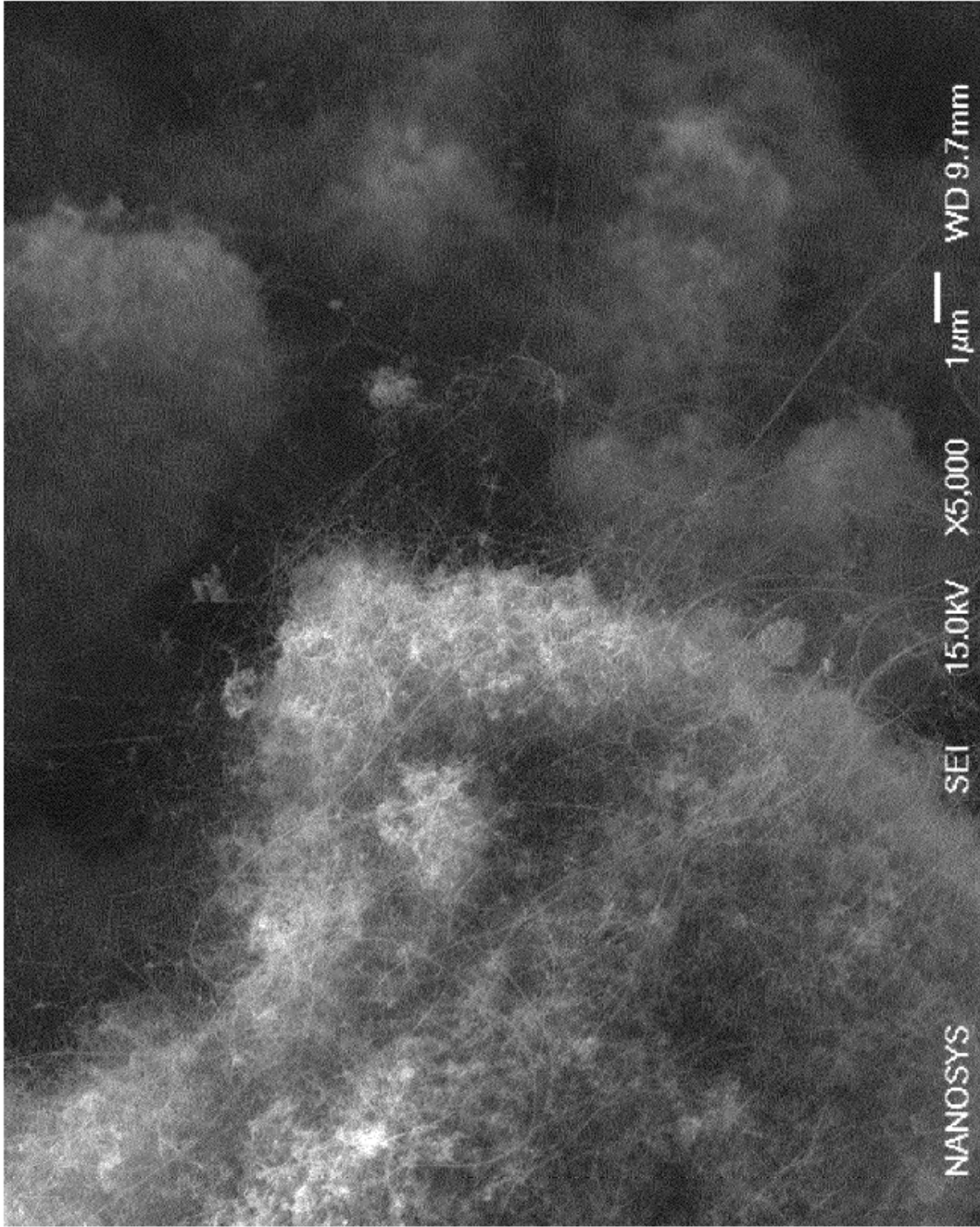


FIG. 6

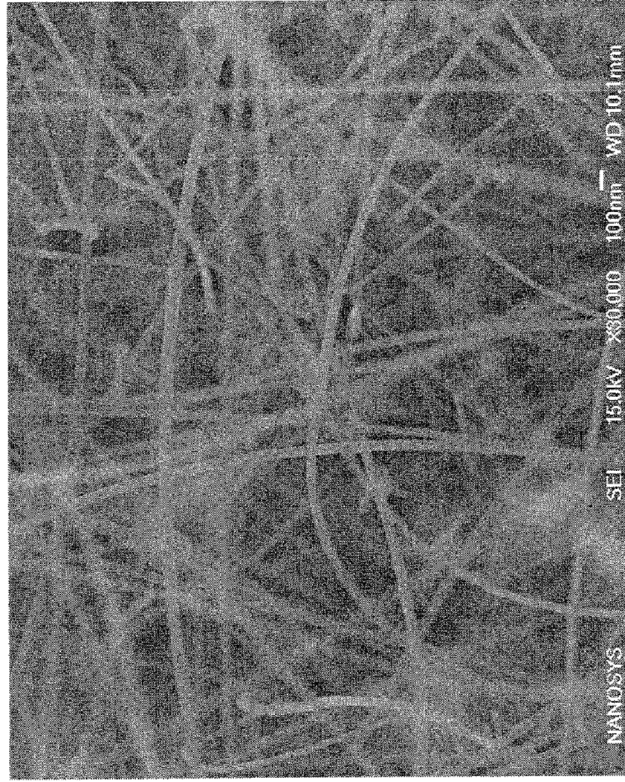


FIG. 7B

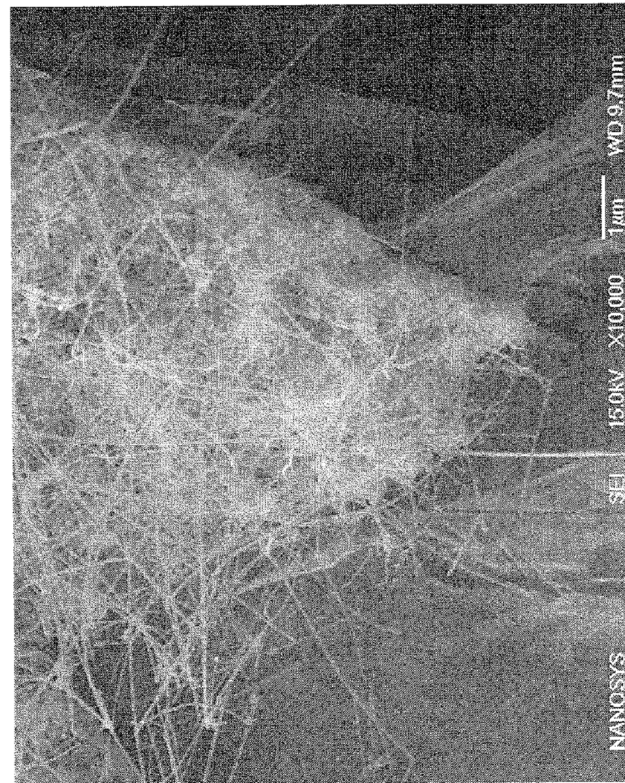


FIG. 7A

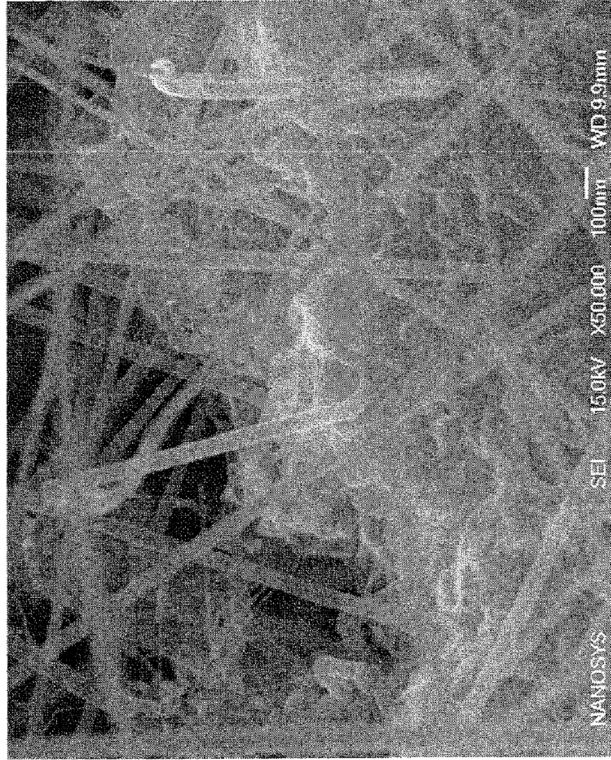


FIG. 8B

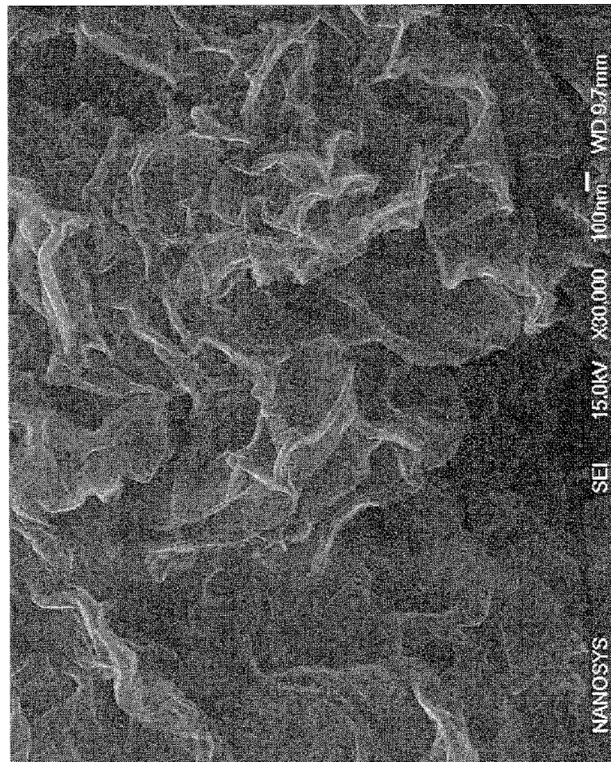


FIG. 8A

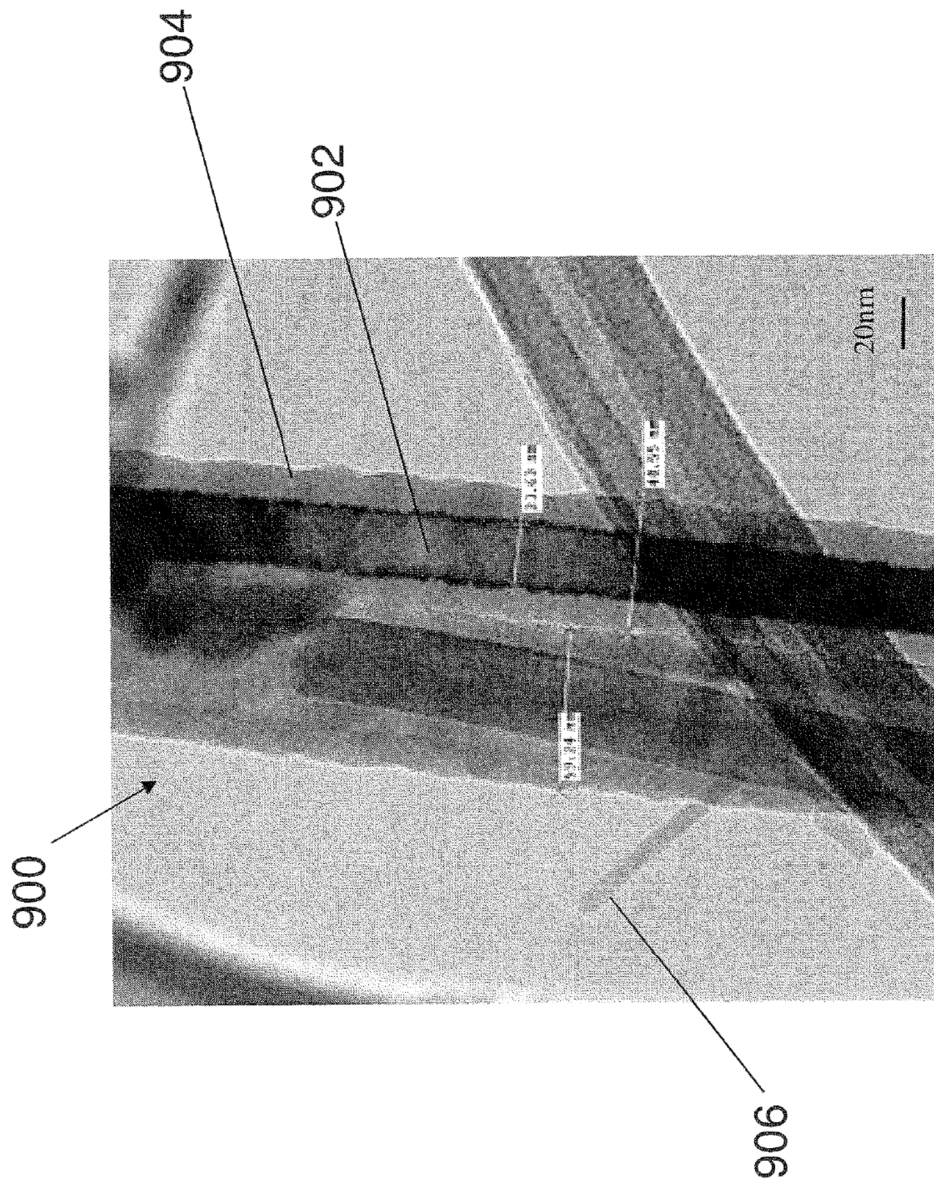


FIG. 9

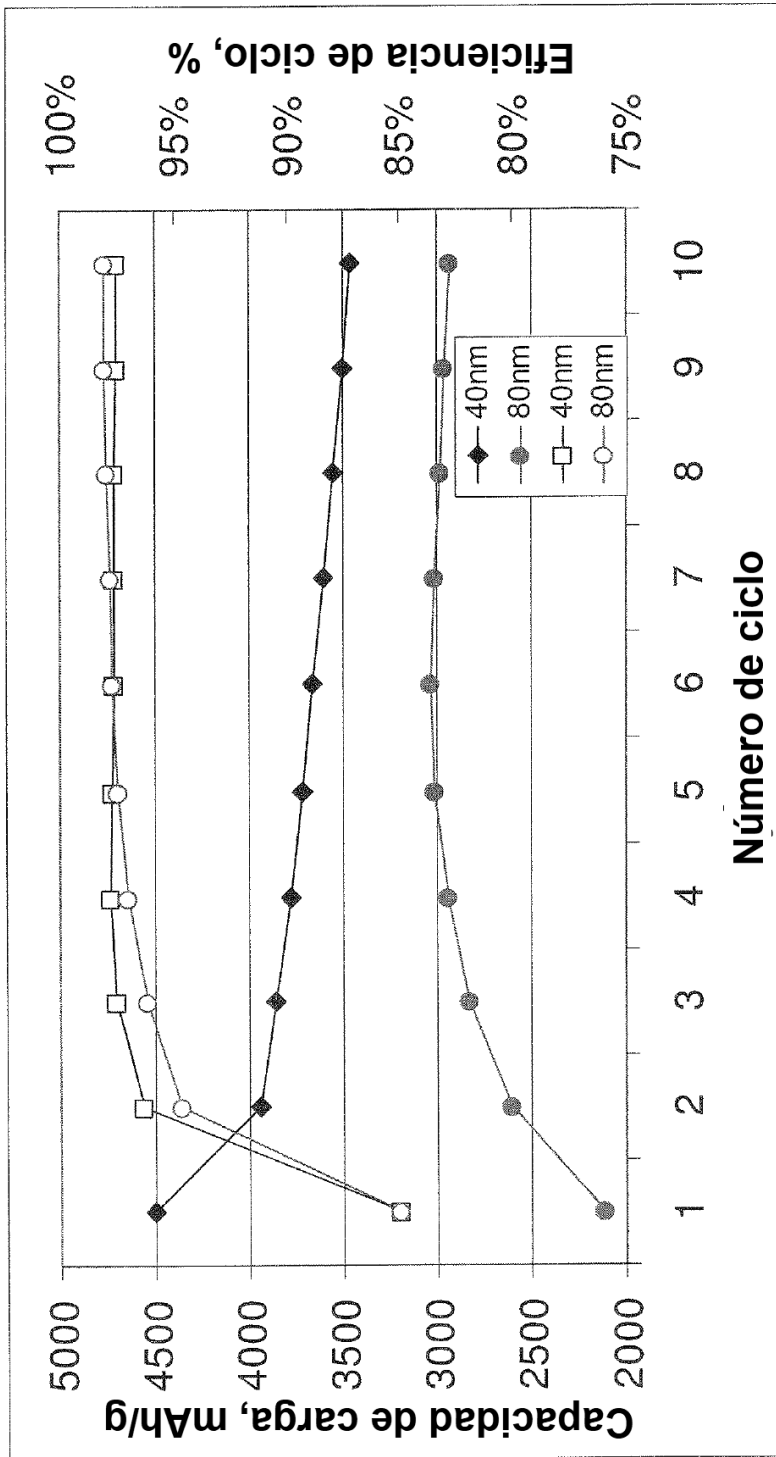


FIG. 10

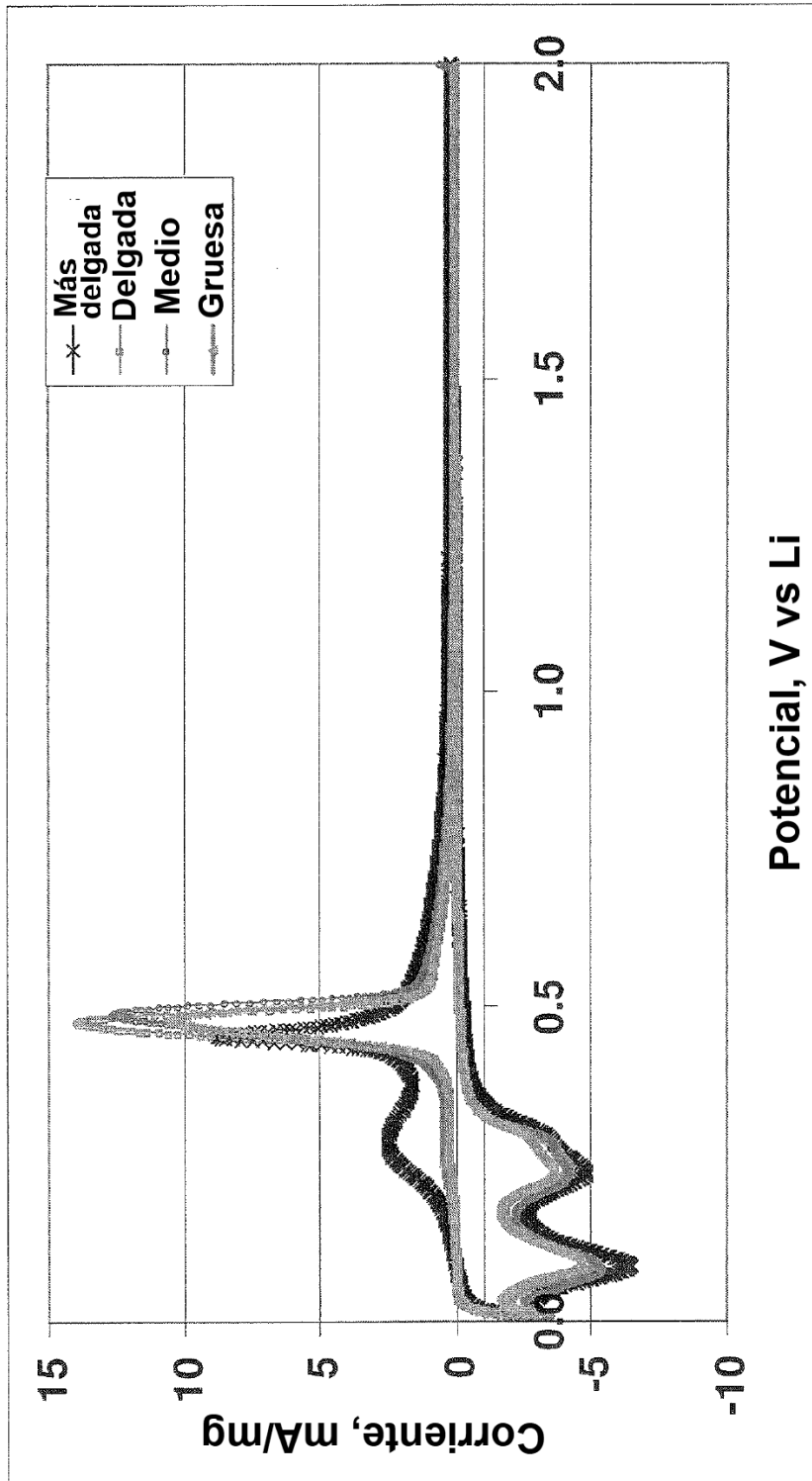


FIG. 11

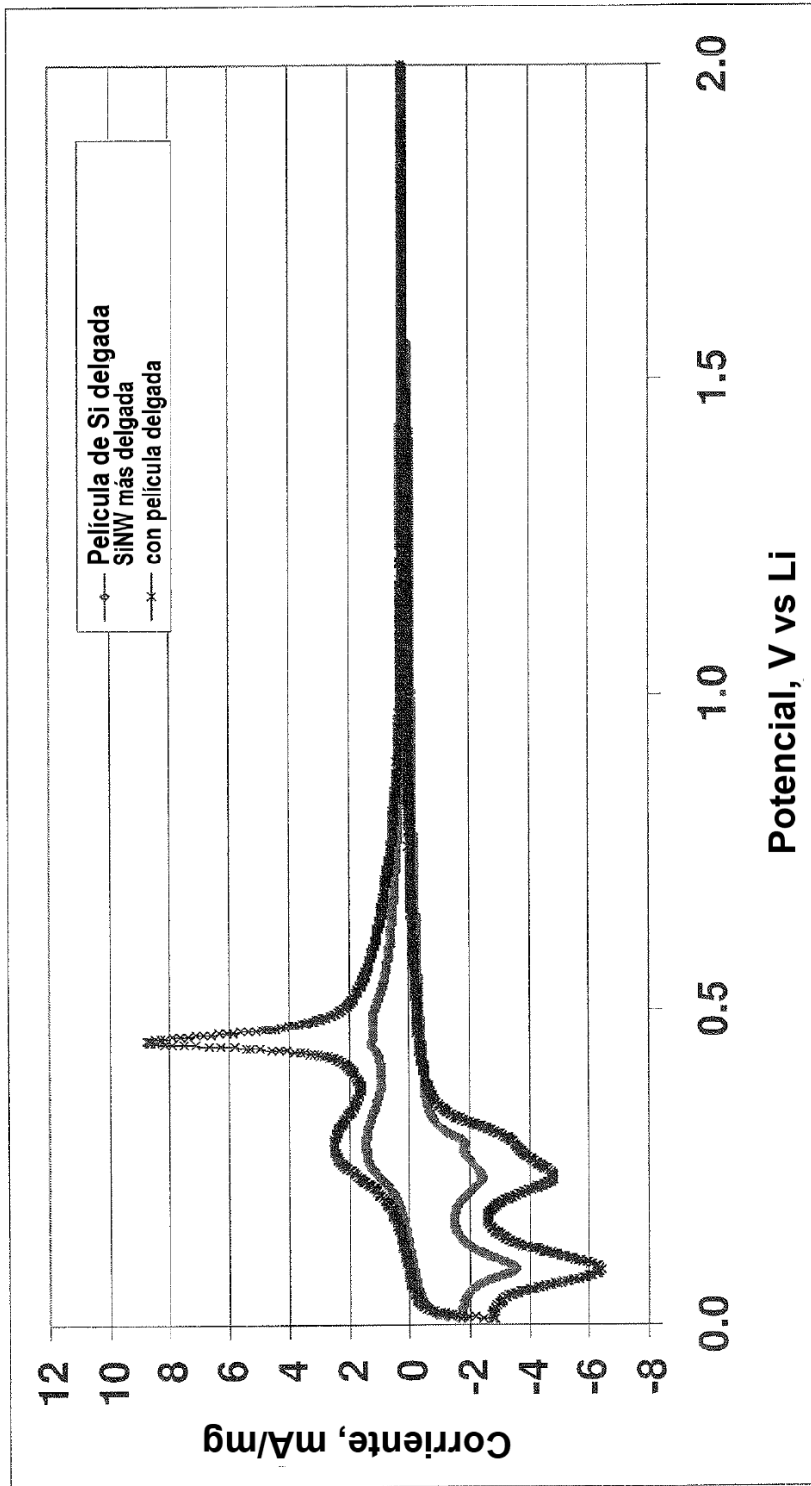


FIG. 12

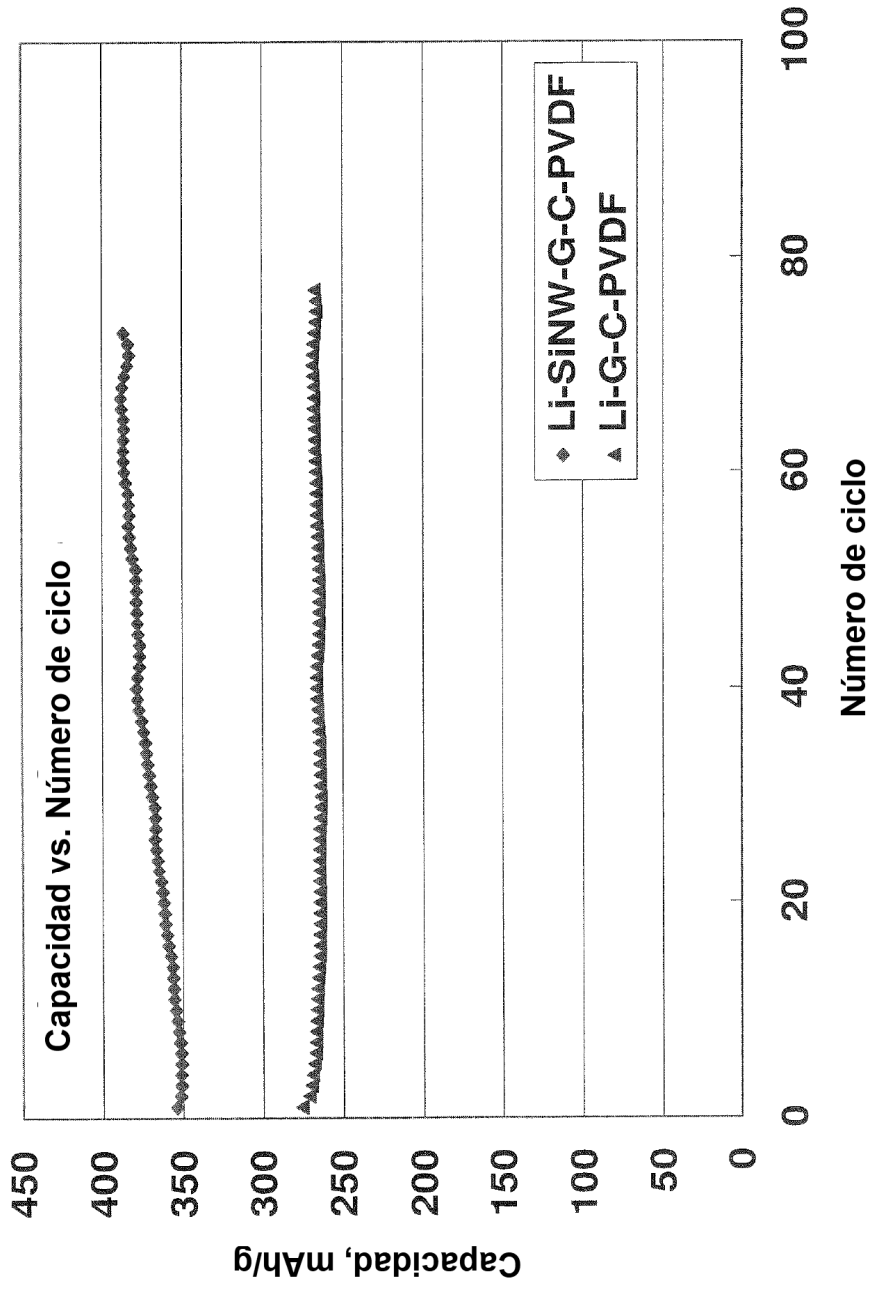


FIG. 13

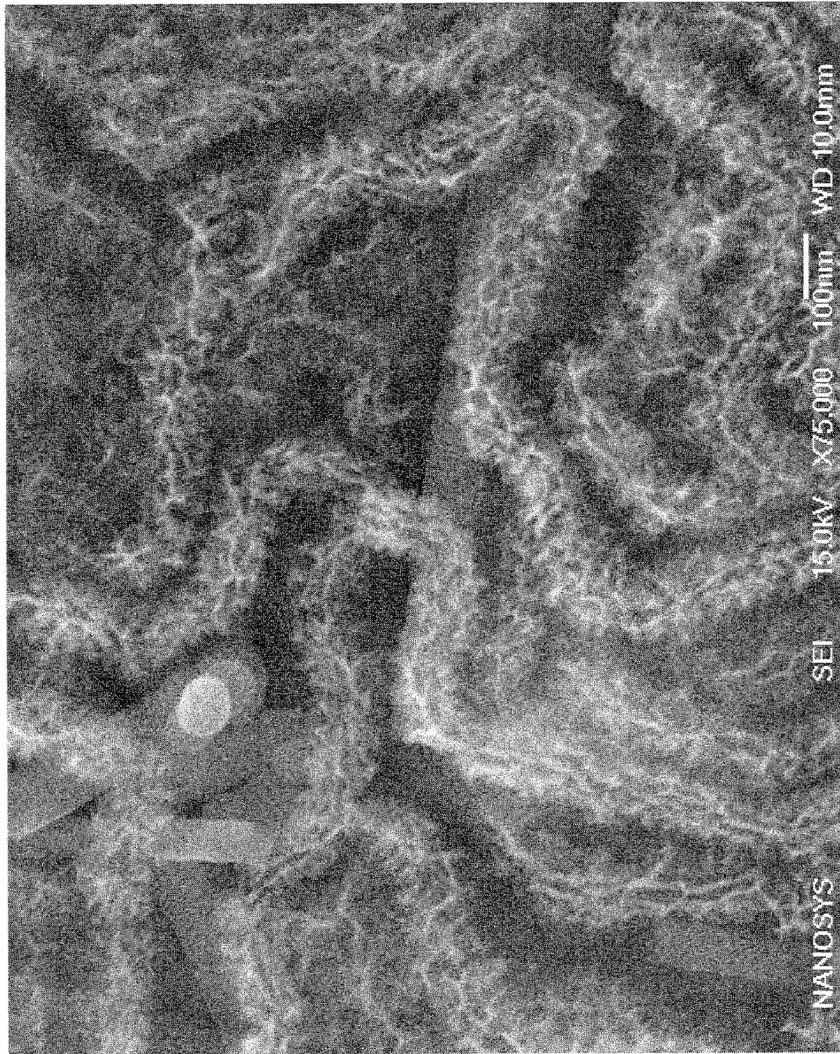


FIG. 14

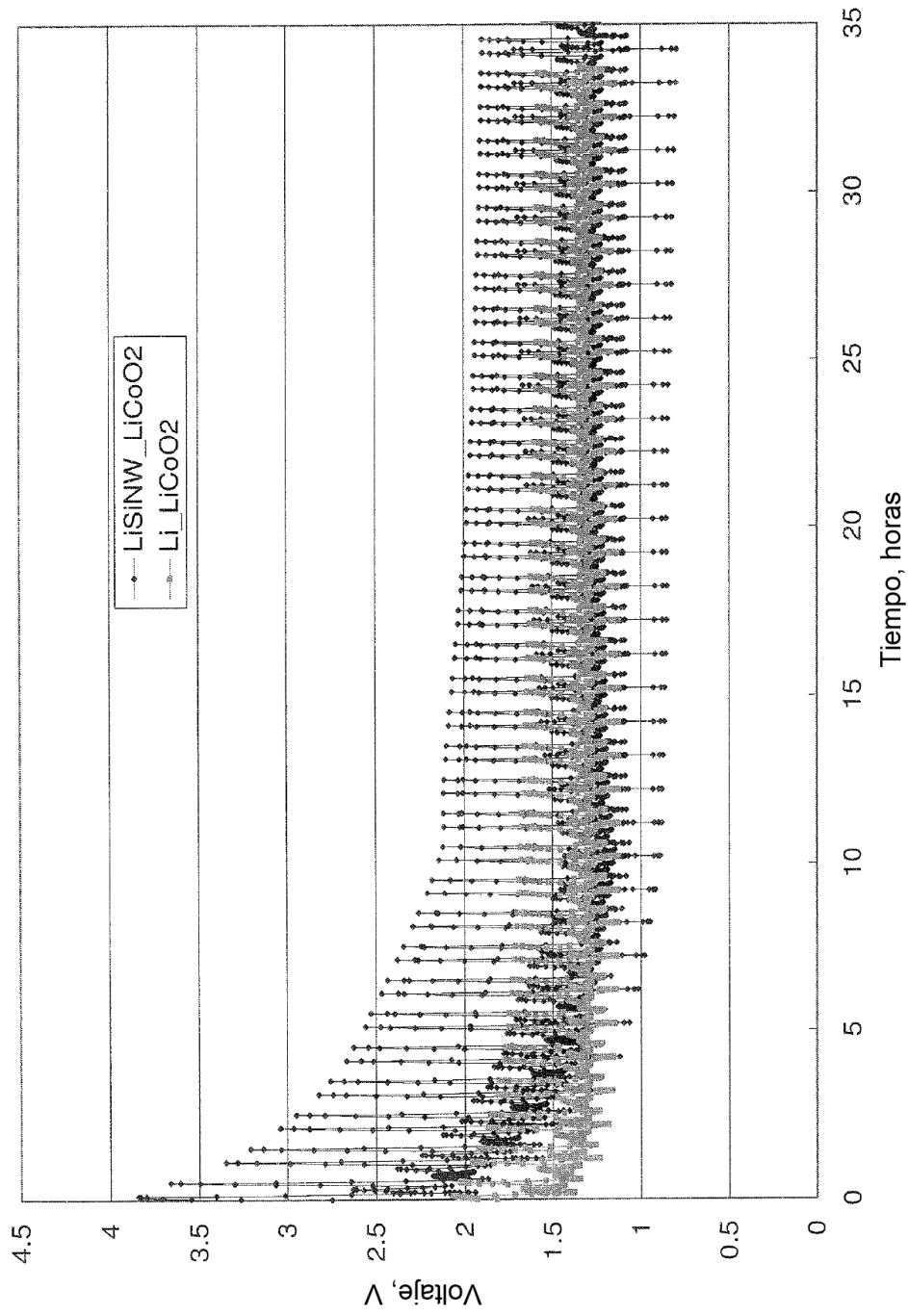


FIG. 15

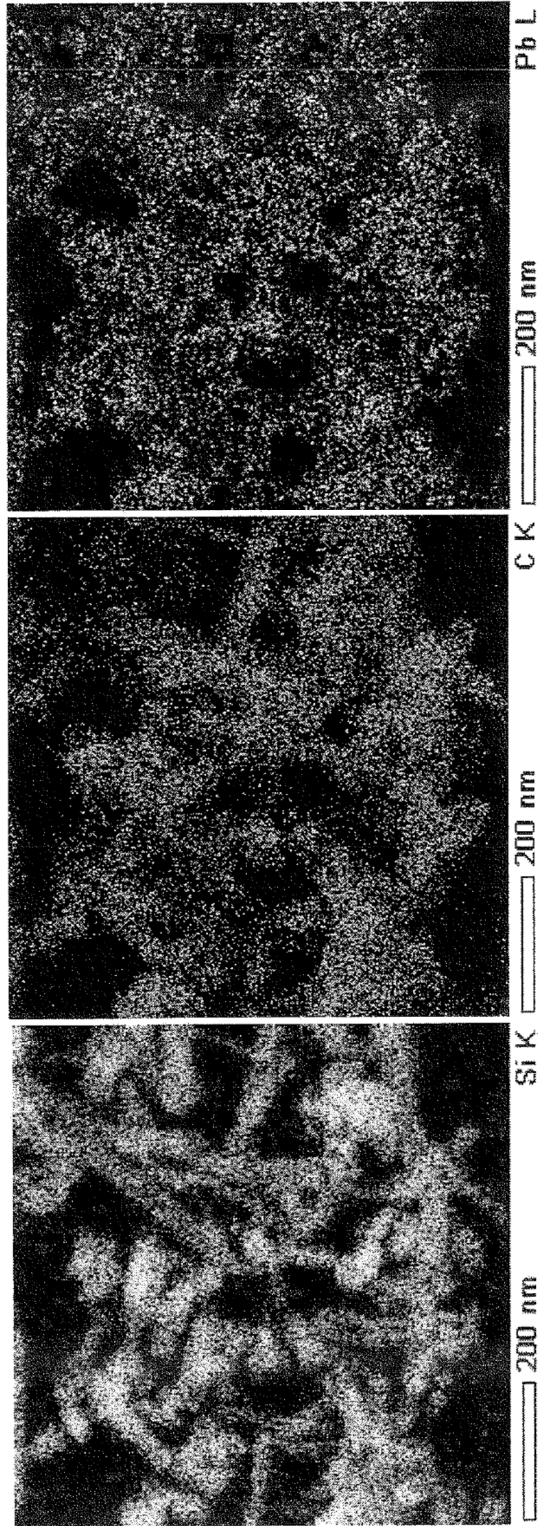


FIG. 16A

FIG. 16B

FIG. 16C

Proceso 1700

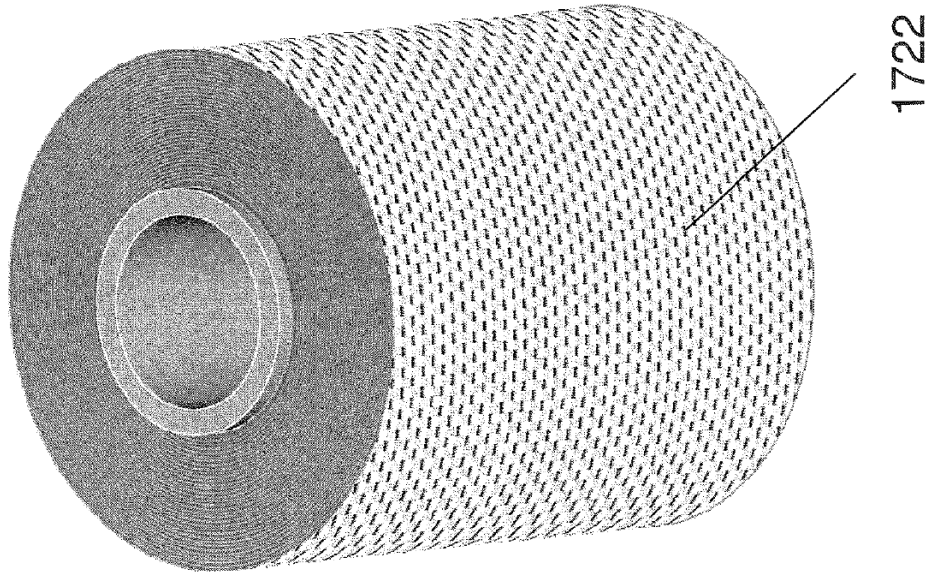
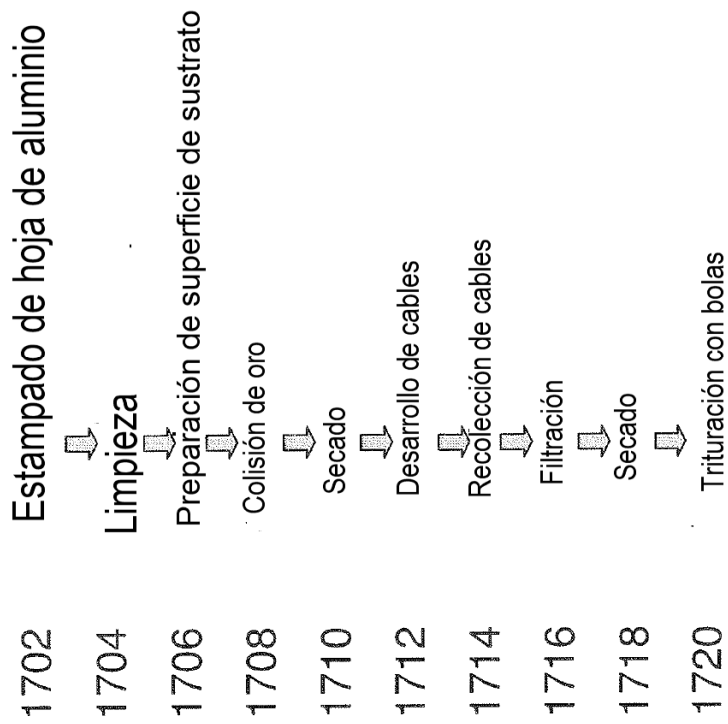


FIG. 17

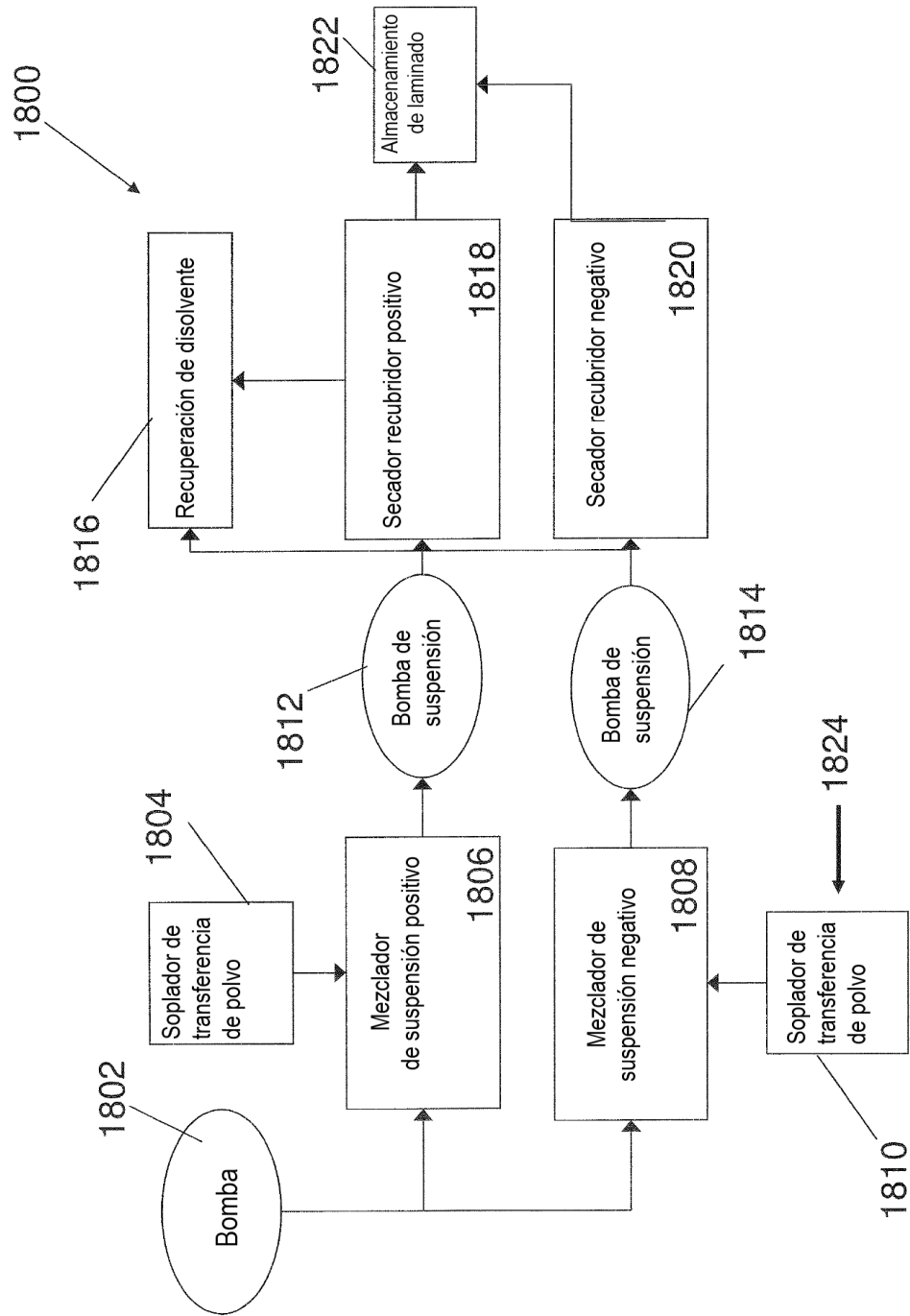


FIG. 18

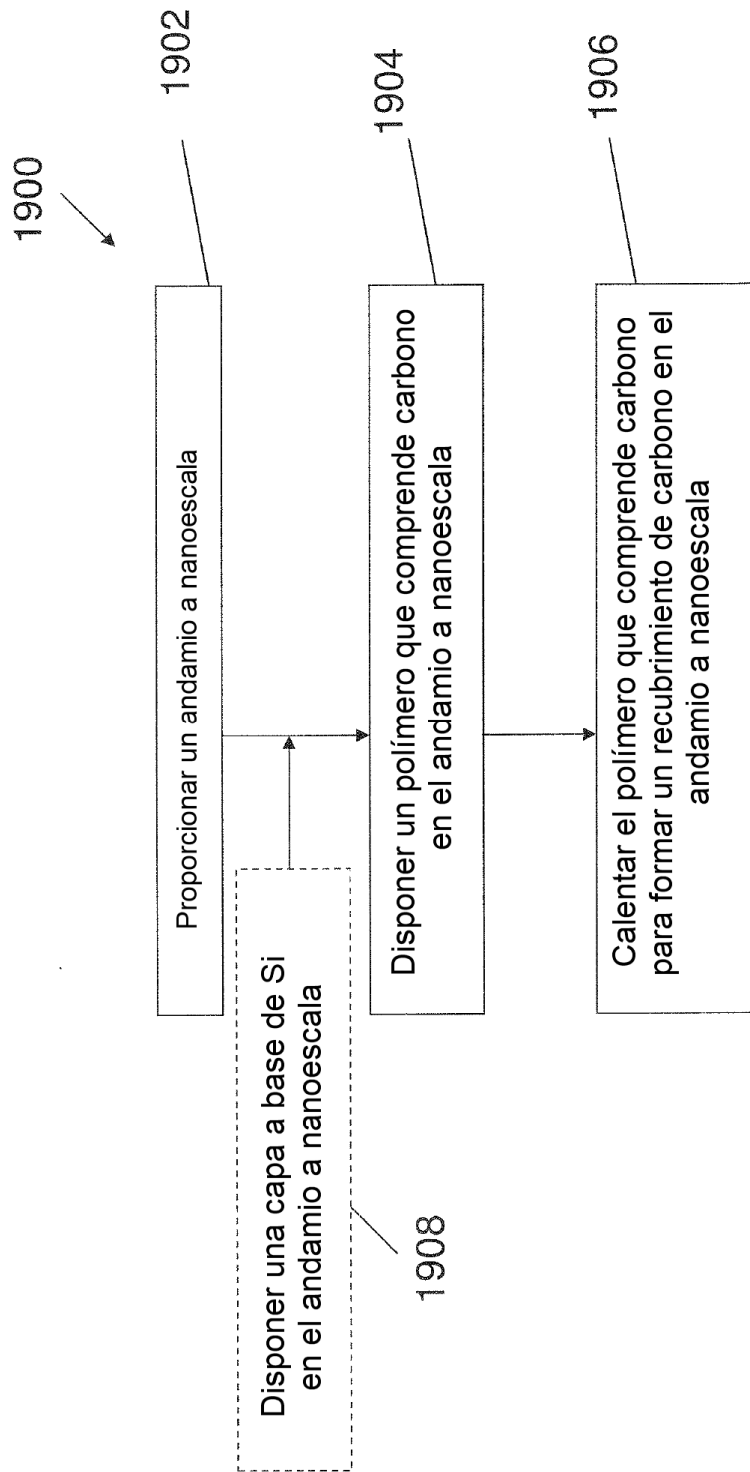


FIG. 19

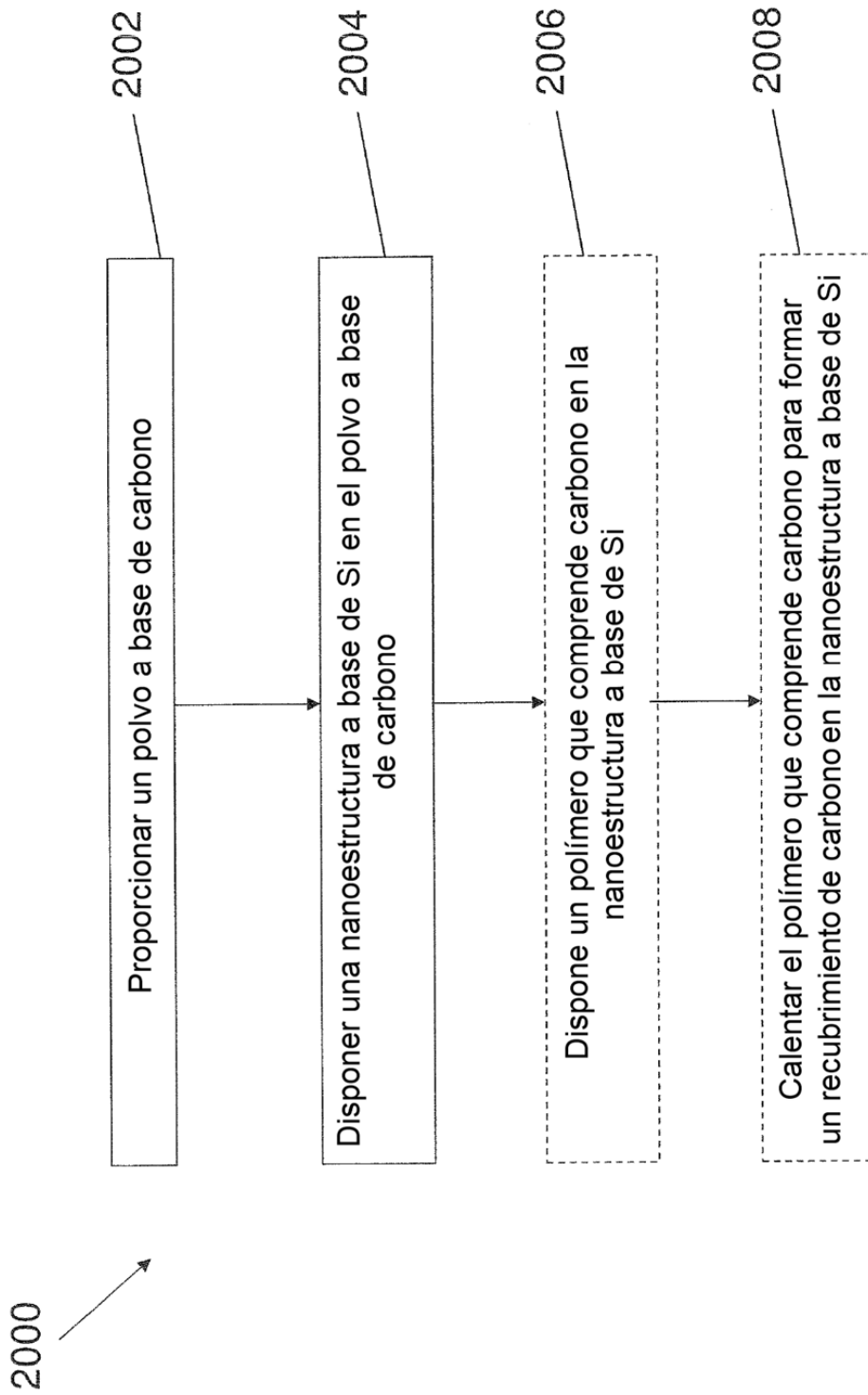
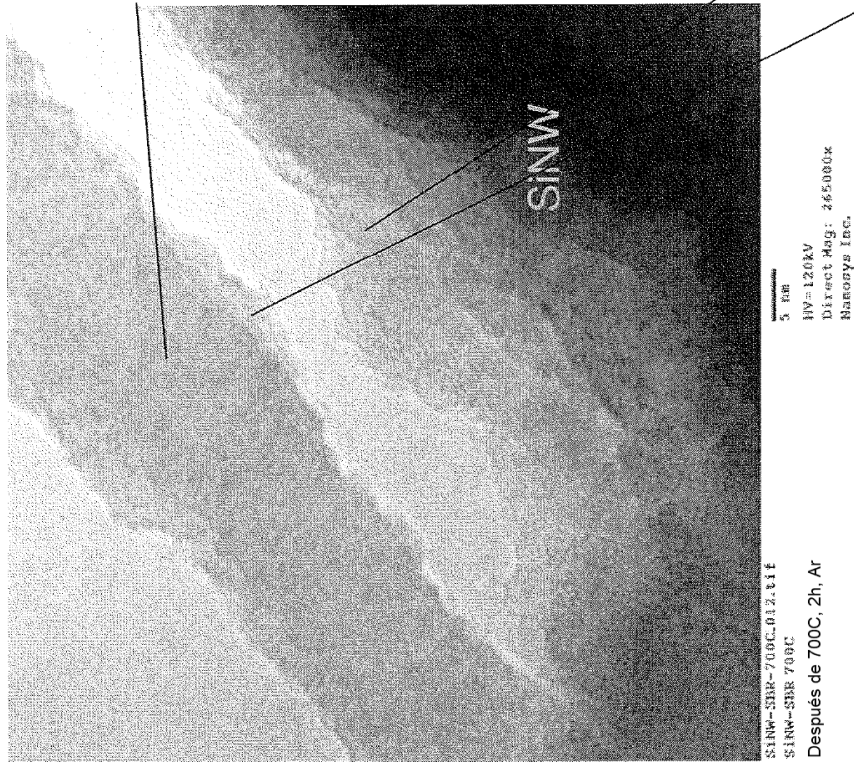
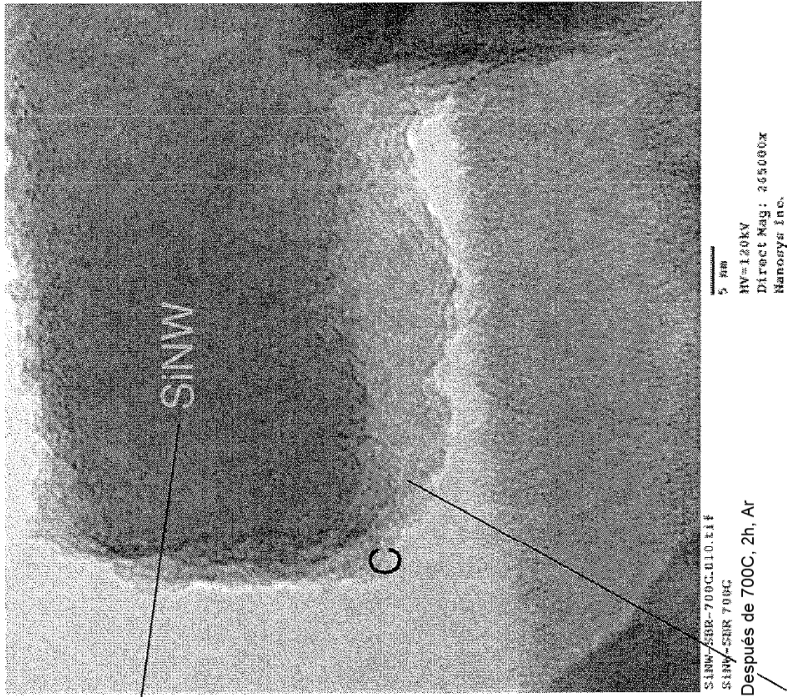


FIG. 20



Recubrimiento de Carbono 2102

FIG. 21A

FIG. 21B

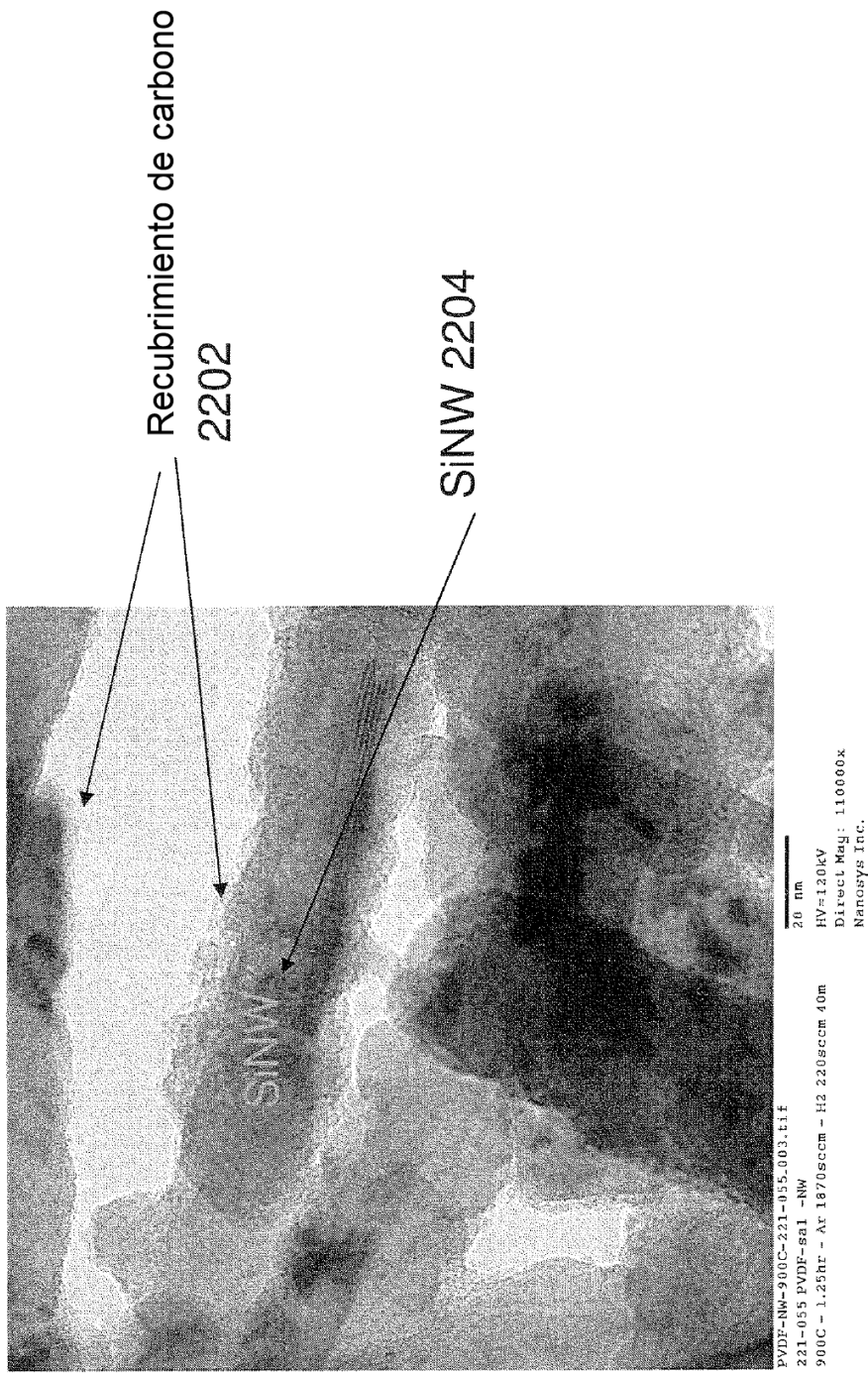


FIG. 22

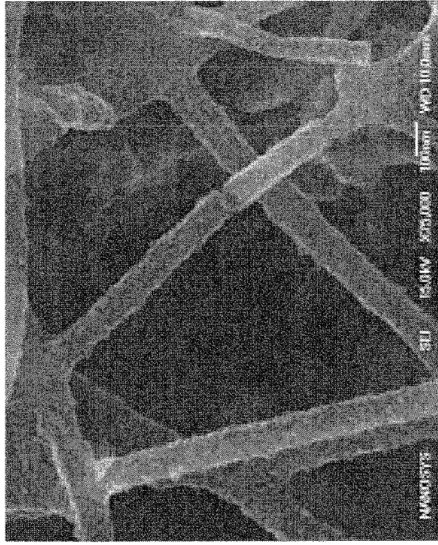


FIG. 23C



FIG. 23D

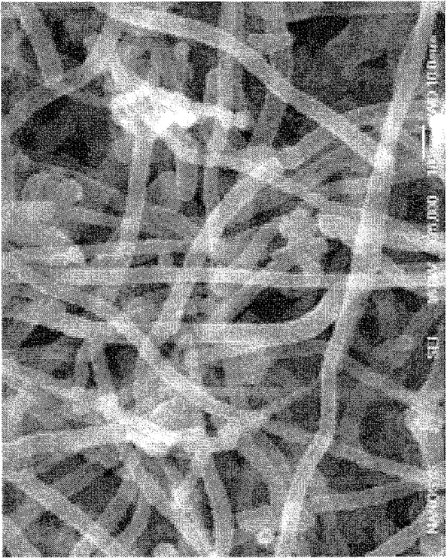


FIG. 23A



FIG. 23B

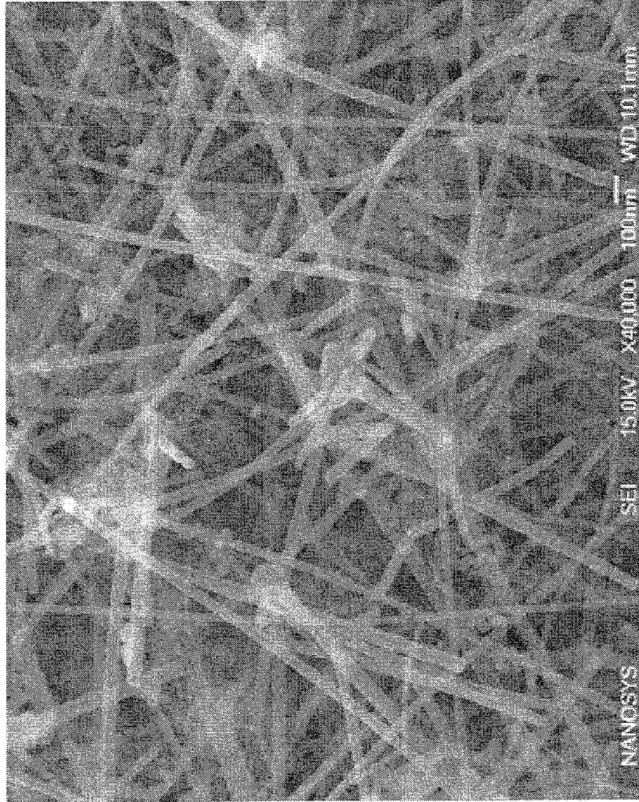


FIG. 24B

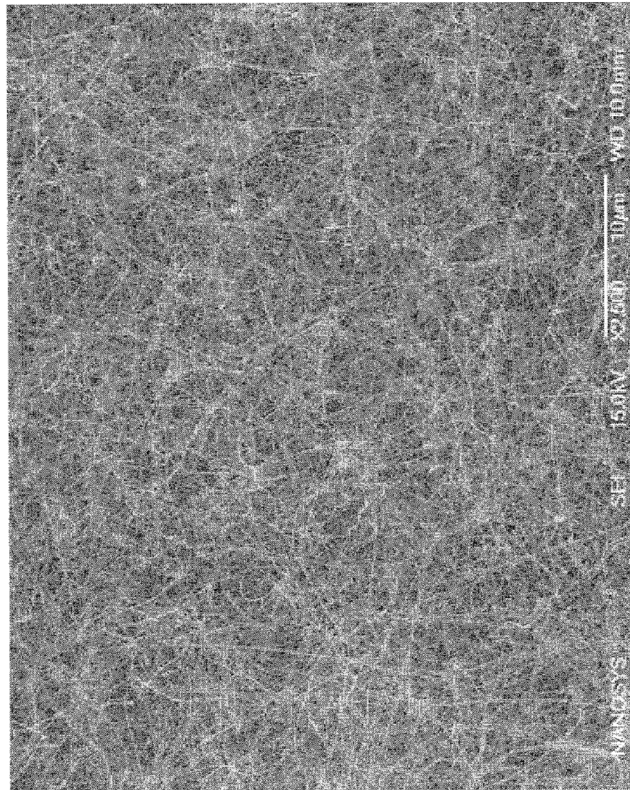


FIG. 24A

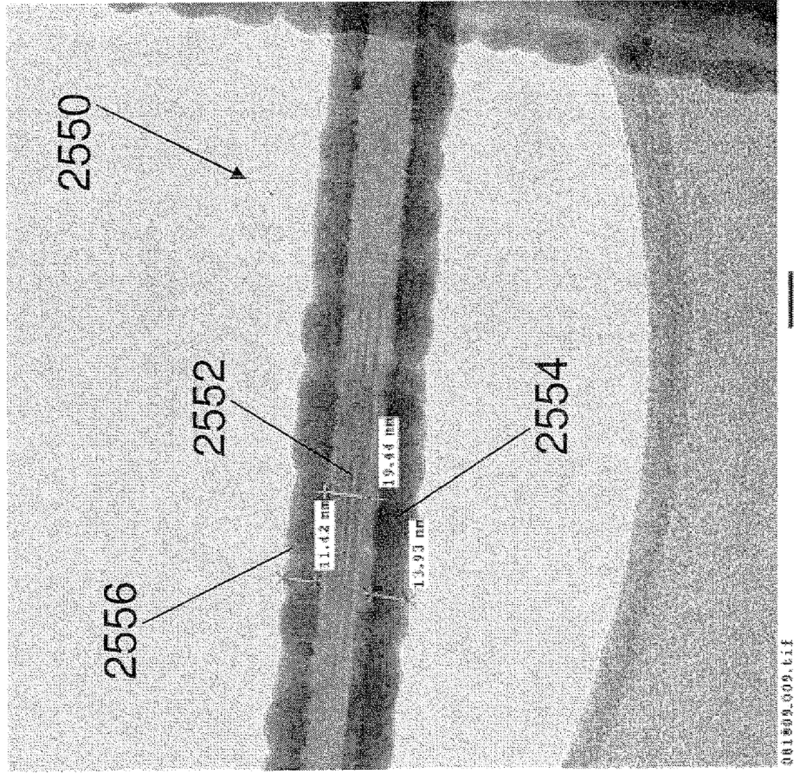


FIG. 25B

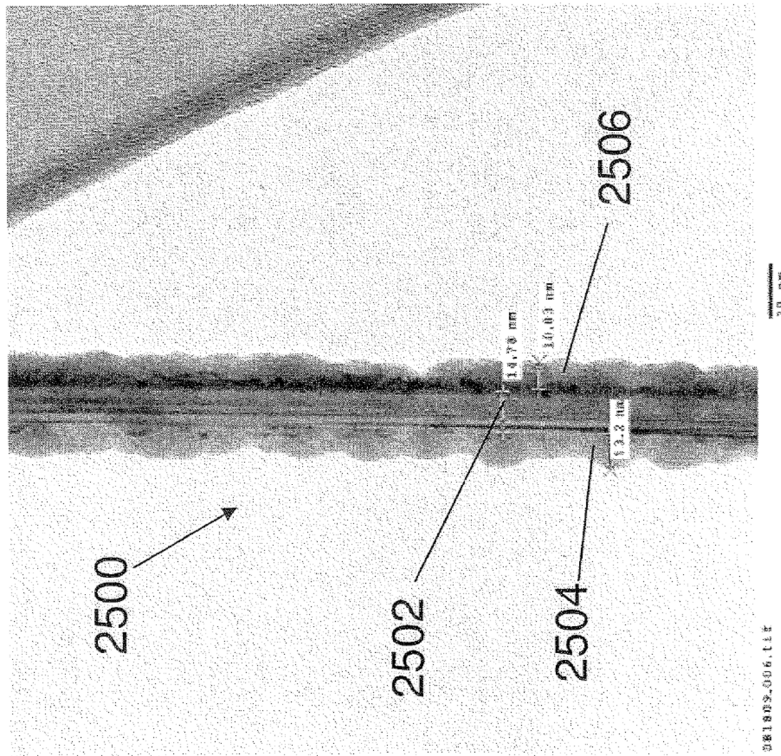


FIG. 25A

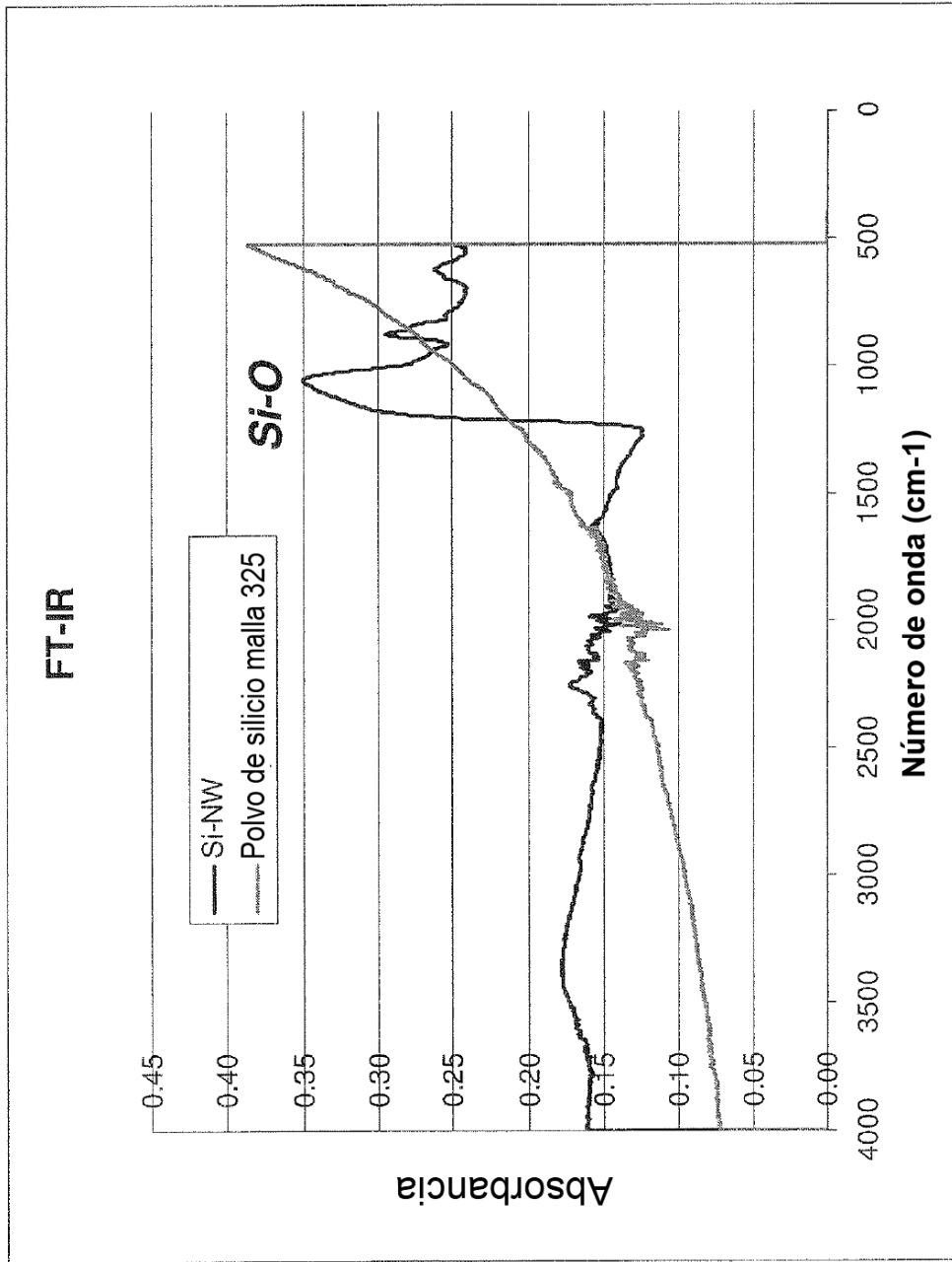


FIG. 26

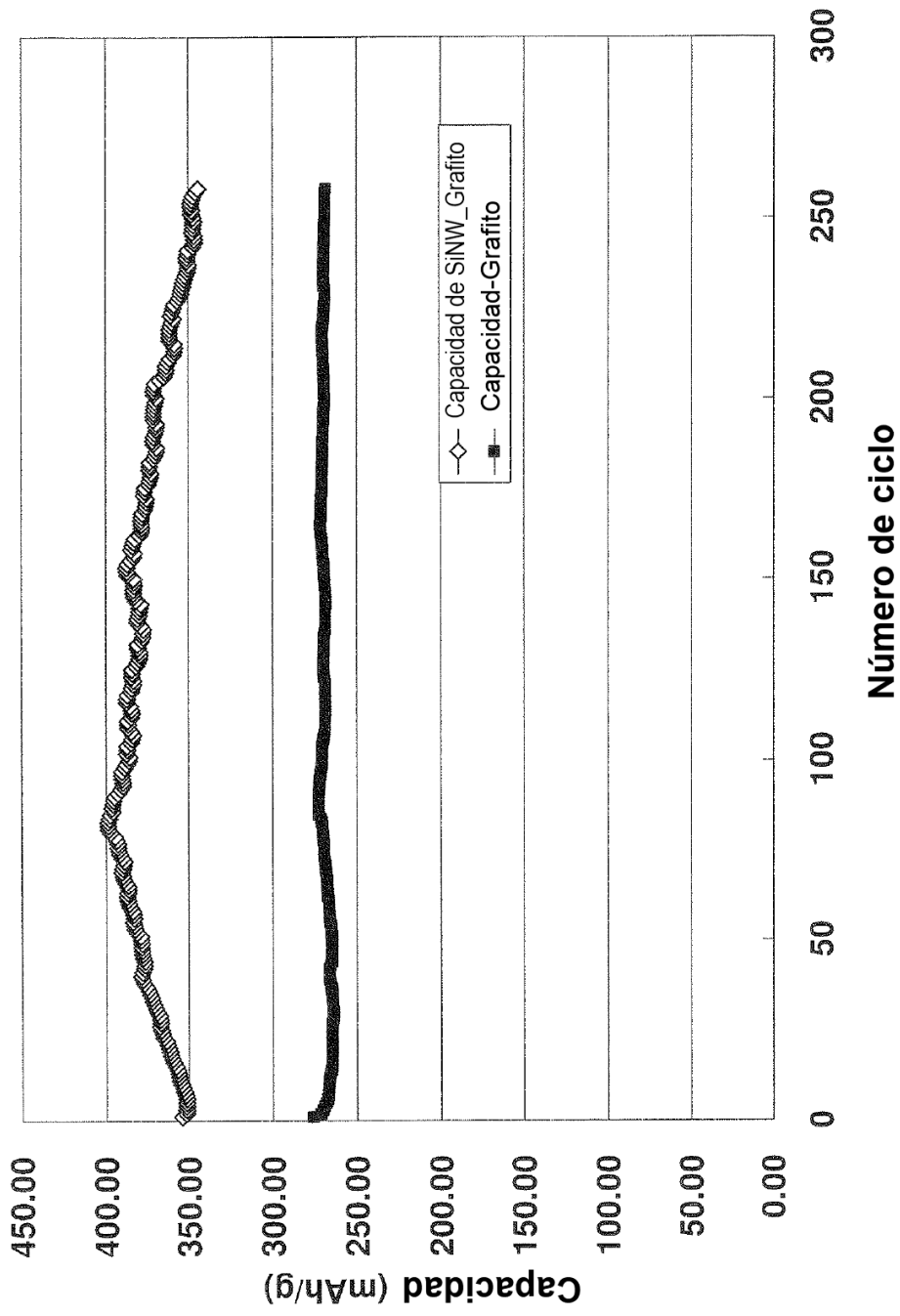


FIG. 27