

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 942 483**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/04** (2006.01)  
**H01M 4/134** (2010.01)  
**H01M 4/139** (2010.01)  
**H01M 4/38** (2006.01)  
**H01M 4/1395** (2010.01)  
**H01M 4/62** (2006.01)  
**H01M 4/74** (2006.01)  
**H01M 10/052** (2010.01)  
**H01M 4/66** (2006.01)  
**H01M 4/02** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.10.2012 PCT/US2012/058418**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.04.2013 WO13052456**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2012 E 12837889 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2023 EP 2764565**

54 Título: **Materiales activos de nanoestructuras de silicio para baterías de iones de litio y procesos, composiciones, componentes y dispositivos relacionados con los mismos**

30 Prioridad:

**05.10.2011 US 201161543791 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**01.06.2023**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZHU, YIMIN;  
DU, CHUNSHENG y  
SHIN, JOON**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 942 483 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 activos de nanoestructuras de silicio para baterías de iones de litio y procesos, composiciones, componentes y dispositivos relacionados con los mismos

Antecedentes de la Invención

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a materiales nanoestructurados para uso en dispositivos de almacenamiento de energía recargables tales como baterías de litio, particularmente baterías de litio secundarias recargables o baterías de iones de litio (LIB). La presente invención incluye materiales, componentes y dispositivos, incluidos materiales nanoestructurados para su uso como materiales activos de batería y electrodos de batería de iones de litio (LIB) que comprenden dichos materiales nanoestructurados, así como métodos de fabricación relacionados con los mismos. Los ejemplos de materiales nanoestructurados incluyen nanoestructuras basadas en silicio, tales como nanohilos de silicio y nanohilos de silicio recubiertos, nanoestructuras dispuestas sobre sustratos que comprenden materiales activos o colectores de corriente, tales como nanohilos de silicio dispuestos sobre partículas de grafito o placas de electrodos de cobre, y compuestos de ánodo de LIB que comprenden nanoestructuras de material activo de alta capacidad formadas sobre un sustrato poroso de polvo de cobre y/o grafito. La presente invención incluye nanoestructuras de material activo y métodos de fabricación relacionados con el procesamiento de nanoestructuras, incluida la deposición electroquímica (ECD) de nanoestructuras de silicio en materiales activos de ánodo de LIB y colectores de corriente. La presente invención también se refiere a materiales de LIB que incluyen aglutinantes, electrolitos, aditivos de electrolitos e interfaces de electrolitos sólidos (SEI) adecuados para usar en ánodos de LIB que comprenden materiales de silicio y grafito, así como componentes, dispositivos y métodos de fabricación relacionados con los mismos.

Antecedentes de la invención

Las LIB convencionales tienen poca capacidad, densidad de energía y ciclo de vida. El silicio (Si) se ha estudiado ampliamente como material activo en LIB debido a sus atractivas características, incluida su alta capacidad específica teórica de - 4200 mAh/g para litio (Li) y su bajo potencial de descarga. El Si tiene una meseta de voltaje ligeramente más alta que la del grafito, por lo que tiene características de seguridad atractivas. El Si es un material abundante y económico, y el Si litiado es más estable en los electrolitos típicos de las baterías de iones de litio que el grafito litiado.

A pesar de las características atractivas del silicio, los intentos de comercialización para utilizar Si como material activo no han tenido éxito. Varios factores contribuyen a esta falta de éxito, incluida la falta de métodos adecuados disponibles para la producción en masa de materiales anódicos basados en Si de alta calidad, la falta de soluciones para abordar las consecuencias perjudiciales de la gran expansión y contracción volumétrica del Si durante la litación y la deslitación, y la falta de soluciones para abordar la baja conductividad intrínseca del Si. Existe la necesidad de materiales anódicos basados en Si rentables y de alta calidad para LIB; materiales, compuestos y componentes de LIB para uso en LIB basadas en Si; métodos para producir y utilizar dichos materiales, y dispositivos y componentes de LIB relacionados y métodos relacionados con los mismos.

Las baterías de litio tradicionales, incluidas las baterías de iones de litio (LIB), generalmente comprenden un ánodo, un cátodo, un material separador que separa el cátodo y el ánodo, y un electrolito. El ánodo de la mayoría de las LIB disponibles comercialmente generalmente incluye un colector de corriente de lámina de cobre recubierto con una mezcla de polvo de grafito y un material aglutinante. El cátodo de la mayoría de las LIB disponibles en el mercado generalmente incluye un colector de corriente de lámina de aluminio recubierto con un material de cátodo a base de óxido de metal de transición de litio. Los ánodos de LIB tradicionales incluyen materiales activos basados en la intercalación, tales como el grafito, que tienen una capacidad de carga limitada y no pueden satisfacer las crecientes demandas de mayor densidad de energía, mayor densidad de potencia y mayor vida útil de la batería. Se han dedicado amplios esfuerzos de investigación y desarrollo a materiales activos de aleación de litio (Li) para LIB, tales como el silicio (Si), que tiene una capacidad de carga teórica de - 4200 mAh/g. Sin embargo, varios problemas han impedido la comercialización de LIB basadas en silicio.

Los materiales activos de película delgada de Si han sido objeto de investigaciones recientes para su uso en LIB, pero la película delgada de Si carece de la gran área de superficie de las nanoestructuras y es susceptible de atomización con un flujo volumétrico alto. Los métodos de baja temperatura para producir nanomateriales de Si han incluido molienda con bolas del Si para producir materiales activos en polvo de Si, pero tales métodos dan como resultado partículas de Si de baja calidad que tienen tamaños de partículas grandes e inconsistentes y baja cristalinidad.

La producción de nanoestructuras de silicio de alta calidad para materiales activos de LIB normalmente implica deposición química de vapor (CVD) o técnicas de química húmeda, incluido el crecimiento catalizado a alta temperatura de nanoestructuras de silicio, tales como los nanohilos de silicio. Por ejemplo, dichos métodos se divulgan en las patentes de los Estados Unidos n.º 7842432 y 7776760, las solicitudes de patente de los Estados Unidos n.º 12/824485 y 12/783243, y la solicitud de patente provisional de los Estados Unidos n.º de serie 61/511826, cuyas divulgaciones se incorporan por referencia en su totalidad. Los métodos típicos de fabricación de nanoestructuras basadas en silicio incluyen el uso de oro (Au) como material catalizador para el crecimiento catalizado de

nanoestructuras de silicio a altas temperaturas. El oro se usa ampliamente como material catalizador debido a su alta estabilidad química, pero dado que el oro es costoso, no es un material ideal para usar en la producción en masa de materiales a base de silicio. Los materiales catalizadores de cobre se han propuesto como una alternativa al oro para el crecimiento catalizado de nanoestructuras de silicio para materiales activos de LIB, como se divulga en la solicitud de patente provisional de los Estados Unidos con serial n.º 61/511826, cuya divulgación se incorpora por referencia en su totalidad.

Existe la necesidad de métodos rentables para producir en masa materiales basados en silicio de alta calidad adecuados para usar en LIB, particularmente para usar como materiales activos en ánodos de LIB. Además, existe la necesidad de procesos a baja temperatura que no requieran el uso de materiales catalizadores para la producción de dichas nanoestructuras de silicio. Además, existe la necesidad de mejorar el control sobre las características físicas y químicas de dichas nanoestructuras de silicio durante la producción para garantizar el rendimiento adecuado del dispositivo. Además, existe la necesidad de materiales activos de silicio de alta calidad que tengan una fuerza de unión mejorada con el sustrato al que se une el silicio.

Además, existe la necesidad de materiales, componentes, dispositivos y métodos que se adapten a la gran expansión y contracción volumétrica del silicio que se produce durante la litación y la deslitación. Los problemas asociados con los cambios volumétricos elevados del silicio incluyen la degradación del material activo, cambios impredecibles en la estructura del material activo, exfoliación de materiales anódicos del colector de corriente, pérdida de conductividad, degradación de SEI, formación de SEI inadecuada o excesiva y reacciones secundarias indeseables debidas a exceso de sitios activos de silicio. Estos efectos secundarios contribuyen a cambios impredecibles en los materiales y sistemas de batería, lo que provoca una gran histéresis en las características de funcionamiento del sistema de la batería.

La presente invención proporciona soluciones a estos y otros problemas, incluidas soluciones que proporcionan control sobre el material de la batería y las características de los componentes tanto durante la producción como durante los múltiples ciclos de carga y en las diversas condiciones a las que está expuesta la batería. Existe una necesidad de materiales aglutinantes de LIB, materiales electrolíticos y materiales de SEI o capas adecuadas para uso en materiales de ánodo de LIB que comprenden materiales activos de Si, particularmente materiales activos de Si y grafito.

#### Breve resumen de la invención

La presente invención incluye métodos novedosos y rentables para producir materiales basados en silicio de alta calidad para su uso en componentes y dispositivos de LIB, particularmente ánodos de LIB basados en silicio. La presente invención permite procesos de baja temperatura altamente controlables para producir tales materiales de silicio, particularmente nanoestructuras de silicio. Además, la presente invención incluye la producción no catalizada de dichos materiales de silicio, por lo que no se requieren materiales catalizadores ni procesos a alta temperatura. Estos procesos de la presente invención permiten la producción de materiales de alta calidad cuyas características físicas y químicas se pueden controlar en gran medida para cumplir requisitos específicos de manera constante. Estos materiales de alta calidad brindan consistencia y previsibilidad del rendimiento del sistema de batería y permiten controlar los cambios en estos materiales y dispositivos de batería a lo largo de los múltiples ciclos de carga y las diversas condiciones a las que están sujetos. Los materiales de alta calidad de la presente invención evitan efectos secundarios no deseados e irreversibles que contribuyen a cambios impredecibles y perjudiciales en los dispositivos de LIB y provocan una gran histéresis en las características de funcionamiento de la batería.

La presente invención incluye métodos para depositar directamente nanoestructuras discretas que comprenden al menos un material activo de LIB de alta capacidad sobre un sustrato mediante deposición electroquímica, así como composiciones, dispositivos y componentes relacionados con los mismos. En realizaciones preferidas, el Si se deposita electroquímicamente directamente sobre uno o más materiales activos y/o las estructuras colectoras de corriente para formar un ánodo de LIB basado en Si. En un ejemplo de realización, el Si se deposita electroquímicamente en un colector de corriente de cobre (Cu), tal como una placa, malla o esponja de Cu, que se puede utilizar como material de ánodo de LIB. En otro ejemplo de realización, el Si se deposita electroquímicamente sobre partículas de grafito para formar un material de ánodo de LIB compuesto de Si - grafito. Este enfoque permite la producción a baja temperatura, sin catalizador y sin plantilla de crecimiento de nanoestructuras de material activo adecuadas para su uso en ánodos de LIB. Este enfoque permite la producción de nanoestructuras de Si altamente cristalinas a bajas temperaturas de crecimiento y un mejor control sobre la deposición de Si y las características físicas y químicas del Si. Además, este enfoque permite una mejor adhesión entre los materiales activos de nanoestructura de Si y el colector de corriente y/o los materiales activos.

La presente invención incluye además aglutinantes, electrolitos y aditivos de electrolitos, y materiales de SEI y capas adecuadas para materiales activos de ánodo de LIB basados en Si, incluidos materiales anódicos compuestos de Si y grafito. Estos materiales brindan una mejor interacción con los materiales basados en Si en comparación con los materiales de LIB tradicionales que no están diseñados para interactuar con los materiales de Si y no pueden manejar la expansión volumétrica de los materiales activos de alta capacidad durante la litación.

Las características y ventajas adicionales de la invención se expondrán en la descripción que sigue, y en parte serán evidentes a partir de la descripción, o pueden aprenderse mediante la práctica de la invención. Las ventajas de la

invención se realizarán y alcanzarán mediante la estructura y se señalarán particularmente en la descripción escrita y las reivindicaciones de la misma, así como en los dibujos adjuntos.

Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son ilustrativas y explicativas y pretenden proporcionar una explicación adicional de la invención tal como se reivindica. 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 otra manera. De hecho, en aras de la brevedad, la electrónica convencional, la fabricación, los dispositivos, las nanoestructuras, otros aspectos funcionales de los sistemas, los componentes de los componentes operativos individuales de los sistemas y los métodos relacionados con los mismos, pueden no describirse en detalle en este documento.

En aras de la brevedad, todas y cada una de las combinaciones posibles de materiales, estructuras cristalinas, cristalinidad, morfología, forma y tamaño para los materiales activos, sustratos, compuestos de material activo de sustrato, aglutinantes, materiales electrolíticos y capas y materiales de SEI pueden no describirse explícitamente en este documento. Sin embargo, la presente invención incluye cualquier combinación de las características individuales descritas en este documento con respecto a las nanoestructuras de material activo, sustratos, compuestos de sustrato - material activo, aglutinantes, materiales electrolíticos, capas y materiales de SEI y composiciones, estructuras y componentes de dispositivos adicionales. Además, aunque cada posible variación de los procesos relacionados de la presente invención puede no describirse en detalle explícito en el presente documento, los métodos de la presente invención incluyen combinaciones de los parámetros de proceso individuales, y las modificaciones y variaciones de los mismos, descritas en el presente documento. Como entenderán los expertos en la materia, las características individuales de cada realización de la presente invención pueden modificarse para lograr el resultado deseado. Dichas modificaciones están incluidas en el alcance de la presente invención.

#### Breve descripción de los dibujos

Los dibujos adjuntos, que se incorporan en el presente documento y forman parte de la memoria descriptiva, ilustran la presente invención y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la invención y para permitir que una persona experta en la técnica pertinente haga y use la invención.

Las FIGS. 1A y 1B muestran celdas electrolíticas para técnicas convencionales de deposición electroquímica (ECD). Las FIGS. 2A - 2K muestran nanoestructuras que comprenden al menos un material activo de LIB depositado sobre un sustrato utilizando una o más técnicas de ECD de la presente invención.

Las FIGS. 3A - 3I muestran nanoestructuras que tienen composiciones de materiales diferentes o variables a lo largo de diferentes regiones espaciales de las nanoestructuras individuales.

Las FIGS. 4A - 4D muestran imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de un sustrato de hoja de grafito.

Las FIGS. 5A - 5C muestran fotografías de varias estructuras compuestas de ánodo de LIB que comprenden un sustrato colector de corriente de hoja de grafito y nanoestructuras discretas de Si formadas directamente sobre la hoja de grafito de acuerdo con uno o más métodos de ECD de la presente invención.

Las FIGS. 6A - 22B muestran imágenes de SEM de nanoestructuras discretas de material activo de Si formadas sobre un sustrato de hoja de grafito de acuerdo con varios métodos de ECD de la presente invención.

La FIG. 23 muestra un sustrato de hoja de grafito que tiene un sustrato de polvo de grafito formado sobre él.

Las FIGS. 24A - 24C muestran imágenes de SEM de la capa de polvo de grafito de la FIG. 23 antes de la deposición de Si usando uno o más procesos de ECD de la presente invención.

Las FIGS. 25A - 25D muestran imágenes de SEM de una capa de polvo de grafito que tiene nanoestructuras de Si formadas sobre ella usando uno o más procesos de ECD de la presente invención.

Las FIGS. 26A - 27B muestran fotografías de un sustrato poroso de cobre (Cu) que tiene un material de sustrato de polvo de grafito dispuesto en él.

La FIG. 28 muestra una imagen óptica de un material de sustrato de malla de Cu poroso antes de la deposición de nanoestructuras de Si sobre el mismo.

La FIG. 29 muestra una imagen óptica de un sustrato de malla de Cu poroso que tiene nanoestructuras de Si formadas de acuerdo con uno o más procesos de ECD de la presente invención.

Las FIGS. 30A - 31D muestran imágenes de SEM de nanoestructuras de Si depositadas en polvo de grafito que se dispuso en una estructura de sustrato de malla de Cu poroso de acuerdo con uno o más procesos de ECD de la presente invención.

Las FIGS. 32A - 32D muestran imágenes de SEM de nanoestructuras de Si formadas directamente sobre un sustrato de malla de Cu poroso de acuerdo con uno o más procesos de ECD de la presente invención.

La FIG. 33 muestra un material de sustrato de Cu depositado electroquímicamente sobre una estructura de sustrato de hoja de grafito, y las FIGS. 34 y 35 muestran el sustrato de Cu - grafito de la FIG. 33 después de la deposición de nanoestructuras de Si sobre el mismo usando uno o más procesos de ECD de la presente invención.

Las FIGS. 36A - 36C muestran imágenes de SEM de las nanoestructuras de Si formadas sobre el sustrato de Cu - grafito que se muestra en la FIG. 34.

Las FIGS. 37A - 37C muestran imágenes de SEM de las nanoestructuras de Si formadas sobre el sustrato de Cu - grafito que se muestra en la FIG. 35.

Las FIGS. 38A - 38C muestran estructuras compuestas de ánodo de LIB que comprenden estructuras de sustrato de partículas y/o capas.



Las FIGS. 39A - 39F muestran estructuras de sustrato de ECD que tienen una o más regiones que comprenden características superficiales.

Las FIGS. 40A - 40G, 41A - 41I y 42A - 42C muestran estructuras de sustrato que comprenden diversas características superficiales con nanoestructuras discretas de material activo formadas sobre ellas.

5 Las FIGS. 43A - 43F muestran varios sustratos multicapa que comprenden características superficiales y nanoestructuras discretas de material activo formadas sobre el mismo.

La FIG. 44 muestra una celda electrolítica para uno o más procesos de ECD de la presente invención.

Las FIGS. 45A - 45B muestran perfiles de corriente - voltaje para varios materiales precursores de Si usados en varios procesos de ECD de la presente invención.

10 La FIG. 46 muestra el perfil actual durante la deposición de Si de acuerdo con una o más realizaciones de ECD de la presente invención.

La FIG. 47 muestra una celda electrolítica que incluye una placa de agitación magnética para el movimiento de fluidos en la celda electrolítica, de acuerdo con una o más realizaciones de la presente invención.

15 La FIG. 48 muestra una celda electrolítica para ECD de nanoestructuras discretas de material activo sobre un sustrato de partículas.

La FIG. 49 muestra un electrodo poroso de trabajo que contiene partículas de sustrato de ECD contenidas en el mismo.

Aunque las nanoestructuras de la presente invención se muestran o describen como nanoestructuras individuales en determinadas figuras o descripciones del presente documento, la presente invención también incluye una pluralidad de tales nanoestructuras que tienen características similares a las nanoestructuras individuales representadas en el presente documento. Como entenderán los expertos en la materia, los dibujos esquemáticos y los elementos representados en las figuras pueden no ser proporcionales en escala a los elementos reales de la presente invención.

20 La presente invención se describirá ahora con referencia a los dibujos adjuntos. En los dibujos, números de referencia similares indican elementos idénticos o funcionalmente similares.

#### Definiciones

25 A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos utilizados en el presente documento tienen el mismo significado que comúnmente entiende un experto en la técnica a la que pertenece la invención. Las siguientes definiciones complementan las de la técnica y están dirigidas a la solicitud actual y no deben imputarse a ningún caso relacionado o no relacionado, por ejemplo, a cualquier patente o solicitud de propiedad común. Aunque cualquier método y material similar o equivalente a los descritos en este documento puede usarse en la práctica para probar la presente invención, los materiales y métodos preferidos se describen en este documento. En consecuencia, la terminología utilizada en el presente documento tiene el propósito de describir realizaciones particulares únicamente, y no pretende ser limitativa.

35 Tal como se utiliza en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "uno", "una" y "el, la" incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a "una nanoestructura" incluye una pluralidad de tales nanoestructuras y similares.

El término "aproximadamente", como se usa en el presente documento, indica que el valor de una cantidad dada varía en +/- 10 % del valor, u opcionalmente +/- 5 % del valor, o en algunas realizaciones, en +/- 1 % del valor así descrito.

40 Una "nanoestructura" es una estructura que tiene al menos una región o dimensión característica con una dimensión de menos de 500 nm, por ejemplo, menos de 200 nm, menos de 100 nm, menos de 50 nm o incluso menos de 20 nm. Típicamente, la región o dimensión característica estará a lo largo del eje más pequeño de la estructura. Ejemplos de tales estructuras incluyen nanoestructuras esféricas, nanohilos, nanopuntas, nanohilos cónicos, nanovarillas, nanotubos, nanobigotes, nanocintas, nanopuntos, nanopartículas, nanofibras, nanoestructuras ramificadas, nanotetrápodos, nanotrípodes, nanobípodos, nanocristales, nanopuntos, puntos cuánticos, nanopartículas y similares. Las nanoestructuras pueden ser, por ejemplo, sustancialmente cristalinas, sustancialmente monocristalinas, policristalinas, amorfas o una combinación de las mismas. En un aspecto, cada una de las tres dimensiones de la nanoestructura tiene una dimensión de menos de 500 nm, por ejemplo, menos de 200 nm, menos de 100 nm, menos de 50 nm o incluso menos de 20 nm.

50 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 el tercer eje son los dos ejes cuyas longitudes son casi iguales entre sí. Por ejemplo, la relación de aspecto de una varilla perfecta sería la longitud de su eje mayor dividida por el diámetro de una sección transversal perpendicular (normal a) el eje mayor.

55 Como se usa en el presente documento, el "ancho" o "diámetro" de una nanoestructura se refiere al ancho o diámetro de una sección transversal normal a un primer eje de la nanoestructura, donde el primer eje tiene la mayor diferencia de longitud con respecto al segundo y tercer ejes (el segundo y tercer ejes son los dos ejes cuyas longitudes son casi iguales entre sí). El primer eje no es necesariamente el eje más largo de la nanoestructura; por ejemplo, para una nanoestructura en forma de disco, la sección transversal sería una sección transversal sustancialmente circular normal al eje longitudinal corto del disco. Cuando la sección transversal no sea circular, el ancho o diámetro es el promedio de los ejes mayor y menor de esa sección transversal. Para una nanoestructura alargada o de alta relación de aspecto,

tal como un nanohilo, el diámetro se mide en una sección transversal perpendicular al eje más largo del nanohilo. Para una nanoestructura esférica, el diámetro se mide de un lado al otro a través del centro de la esfera.

Preferiblemente, las nanoestructuras formadas de acuerdo con los métodos de la presente invención comprenden nanoestructuras altamente cristalinas, por ejemplo, nanoestructuras altamente monocristalinas, por ejemplo, nanohilos de Si altamente monocristalino u otras nanoestructuras. En realizaciones preferidas, las nanoestructuras son sustancialmente monocristalinas y sustancialmente libres de materiales policristalinos y amorfos tras la formación. Preferiblemente, las nanoestructuras están libres de materiales policristalinos y amorfos tras la formación. Se pueden formar nanoestructuras altamente cristalinas mediante procesos de ECD de la presente invención, y se prefieren las nanoestructuras de material activo que tienen un alto grado de cristalinidad tras la formación para las nanoestructuras de material activo de LIB de la presente invención.

Los términos "cristalino" o "sustancialmente cristalino", cuando se usan con respecto a las nanoestructuras, se refieren al hecho de que las nanoestructuras normalmente exhiben una ordenación de largo alcance en una o más dimensiones de la estructura. Un experto en la técnica entenderá que el término "ordenamiento de largo alcance" dependerá del tamaño absoluto de las nanoestructuras específicas, ya que el ordenamiento de un solo cristal no puede extenderse más allá de los límites del cristal. En este caso, el "ordenamiento de largo alcance" significará un orden sustancial en al menos la mayor parte de la dimensión de la nanoestructura. En algunos casos, una nanoestructura puede tener un recubrimiento de óxido u otro recubrimiento, incluida una cubierta o un recubrimiento del mismo material que el núcleo de la nanoestructura pero con una estructura cristalina diferente a la del núcleo de la nanoestructura, o la nanoestructura puede estar compuesta por un núcleo y al menos una cubierta. En tales casos, se apreciará que el óxido, la cubierta o cubiertas u otro recubrimiento no necesitan exhibir tal ordenamiento de largo alcance (por ejemplo, puede ser amorfo, policristalino o de otro tipo). En tales casos, la frase "cristalino", "sustancialmente cristalino", "sustancialmente monocristalino" o "monocristalino" se refiere al núcleo central de la nanoestructura (excluyendo las capas o cubiertas de recubrimiento). A menos que se especifique o se distinga de otra manera, los términos generales "cristalina" o "sustancialmente cristalina" tal como se usan en este documento pretenden abarcar también estructuras que comprenden varios defectos, fallas de apilamiento, sustituciones atómicas y similares, siempre que la estructura muestre un ordenamiento sustancial de largo alcance (por ejemplo, orden sobre al menos aproximadamente el 80% de la longitud de al menos un eje de la nanoestructura o su núcleo). Además, se apreciará que la interfaz entre un núcleo y el exterior de una nanoestructura o entre un núcleo y una cubierta adyacente o entre una cubierta y una segunda cubierta adyacente puede contener regiones no cristalinas e incluso puede ser amorfa. Esto no impide que la nanoestructura sea cristalina o sustancialmente cristalina como se define en el presente documento.

El término "monocristalina", cuando se usa con respecto a una nanoestructura, indica que la nanoestructura es sustancialmente cristalina y comprende sustancialmente un solo cristal. Cuando se usa con respecto a una heteroestructura de nanoestructura que comprende un núcleo y una o más cubiertas, "monocristalina" indica que el núcleo es sustancialmente cristalino y comprende sustancialmente un solo cristal.

Un "nanocristal" es una nanoestructura que es sustancialmente monocristalina. Un nanocristal tiene así al menos una región o dimensión característica con una dimensión de menos de 500 nm, por ejemplo, menos de 200 nm, menos de 100 nm, menos de 50 nm, o incluso menos de 20 nm. El término "nanocristal" pretende abarcar nanoestructuras sustancialmente monocristalinas que comprenden varios defectos, fallas de apilamiento, sustituciones atómicas y similares, así como nanoestructuras sustancialmente monocristalinas sin tales defectos, fallas o sustituciones. En el caso de heteroestructuras de nanocristales que comprenden un núcleo y una o más cubiertas, el núcleo del nanocristal suele ser sustancialmente monocristalino, pero no es necesario que la cubierta o cubiertas lo sean. En un aspecto, cada una de las tres dimensiones del nanocristal tiene una dimensión de menos de 500 nm, por ejemplo, menos de 200 nm, menos de 100 nm, menos de 50 nm o incluso menos de 20 nm. Los ejemplos de nanocristales incluyen, pero sin limitarse a, nanocristales sustancialmente esféricos, nanocristales ramificados y nanohilos sustancialmente monocristalinos, nanovarillas, nanopuntas, nanohilos cónicos, nanotubos, nanobigotes, nanocintas, nanopuntos, nanopartículas, puntos cuánticos, nanotetrápodos, nanotripodes, nanobípodos y nanotetrápodos ramificados (p. ej., dendrímeros inorgánicos).

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 ciertas realizaciones, 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 materiales se distribuyen radialmente alrededor del eje longitudinal de un nanohilo, un eje longitudinal de un brazo de un nanohilo ramificado, o el centro de un nanocristal, por ejemplo. (Una cubierta puede, pero no necesariamente, cubrir completamente los materiales adyacentes para que se considere una cubierta o para 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 lugares dentro de la nanoestructura; por ejemplo, a lo largo del eje principal (largo) de un nanohilo o a lo largo del eje largo del brazo de un nanohilo ramificado. Diferentes regiones dentro de una heteroestructura pueden comprender materiales completamente diferentes, o las diferentes regiones pueden comprender un material base (por ejemplo, silicio) que tiene diferentes dopantes o diferentes concentraciones del mismo dopante.

Una "nanopartícula" es una nanoestructura en la que cada dimensión (p. ej., cada una de las tres dimensiones de la nanoestructura) es inferior a 500 nm, p. ej., inferior a 200 nm, inferior a 100 nm, inferior a 50 nm o incluso inferior a 20 nm. Las nanopartículas pueden tener cualquier forma e incluyen, por ejemplo, nanocristales, partículas sustancialmente esféricas (que tienen una relación de aspecto de 0.8 a 1.2) y partículas de forma irregular. Las nanopartículas tienen opcionalmente una relación de aspecto inferior a 1.5. Las nanopartículas pueden ser amorfas, cristalinas, monocristalinas, parcialmente cristalinas, policristalinas o de otro tipo. Las nanopartículas pueden ser sustancialmente homogéneas en las propiedades del material o, en ciertas realizaciones, pueden ser heterogéneas (por ejemplo, heteroestructuras). Las nanopartículas pueden fabricarse esencialmente a partir de cualquier material o materiales convenientes, por ejemplo, las nanopartículas pueden comprender materiales "puros", materiales sustancialmente puros, materiales dopados y similares.

Un "nanohilo" es una nanoestructura que tiene un eje principal que es más largo que los otros dos ejes principales. En consecuencia, el nanohilo tiene una relación de aspecto mayor que uno; los nanohilos de esta invención suelen tener una relación de aspecto superior a 1.5 o superior a 2. Los nanohilos cortos, a veces denominados nanovarillas, suelen tener una relación de aspecto entre 1.5 y 10. Los nanohilos más largos tienen una relación de aspecto superior a 10, superior a 20, superior a 50, superior a 100 o incluso superior a 10.000. El diámetro de un nanohilo es normalmente inferior a 500 nm, preferiblemente inferior a 200 nm, más preferiblemente inferior a 150 nm y lo más preferiblemente inferior a 100 nm, 50 nm o 25 nm, o incluso inferior a 10 nm o 5 nm. Los nanohilos de esta invención pueden ser sustancialmente homogéneos en propiedades materiales, o en ciertas realizaciones pueden ser heterogéneos (por ejemplo, heteroestructuras de nanohilos). Los nanohilos se pueden fabricar esencialmente a partir de cualquier material o materiales convenientes. Los nanohilos pueden comprender materiales "puros", materiales sustancialmente puros, materiales dopados y similares, y pueden incluir aislantes, conductores y semiconductores. Los nanohilos son típicamente sustancialmente cristalinos y/o sustancialmente monocristalinos, pero pueden ser, por ejemplo, policristalinos o amorfos. En algunos casos, un nanohilo puede tener un óxido u otro recubrimiento, o puede estar compuesto por un núcleo y al menos una cubierta. En tales casos, se apreciará que el óxido, la cubierta o cubiertas u otro recubrimiento no necesitan presentar tal ordenamiento (por ejemplo, puede ser amorfo, policristalino o de otro tipo). Los nanohilos pueden tener un diámetro variable o pueden tener un diámetro sustancialmente uniforme, es decir, un diámetro que muestra una variación de menos del 20 % (por ejemplo, menos del 10 %, menos del 5 % o menos del 1 %) en la región de mayor variabilidad y sobre 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 nanohilo (por ejemplo, sobre el 20 %, 40 %, 50 % u 80 % central del nanohilo). Un nanohilo puede ser recto o puede ser, por ejemplo, curvo o doblado, en toda la longitud de su eje longitudinal o en una parte del mismo. En determinadas realizaciones, un nanohilo o una parte del mismo puede exhibir un confinamiento cuántico bidimensional o tridimensional. Los nanohilos de acuerdo con esta invención pueden excluir expresamente los nanotubos de carbono y, en ciertas realizaciones, excluir "bigotes" o "nanobigotes", particularmente bigotes que tienen un diámetro superior a 100 nm o superior a 200 nm.

Una "nanopartícula sustancialmente esférica" es una nanopartícula con una relación de aspecto entre 0.8 y 1.2. De manera similar, un "nanocristal sustancialmente esférico" es un nanocristal con una relación de aspecto entre 0.8 y 1.2.

Un "material activo" o "material activo de LIB", como se discute en este documento, se refiere a uno o más materiales activos de LIB, en particular materiales activos de batería capaces de litiarse con iones Li y adecuados para usar como materiales activos en un material activo de ánodo de LIB. Los materiales activos pueden incluir cualquier material activo de LIB adecuado conocido en la técnica, incluidos los mencionados en el presente documento.

Tal como se menciona en el presente documento, "material inactivo" o "materiales inactivos" se refiere a materiales que son incapaces de insertar litio o tienen una capacidad de inserción de litio insignificante en comparación con el material o materiales activos equivalentes en el componente de LIB formado de acuerdo con los métodos de la presente invención. Que un material sea activo o inactivo dependerá de las características del sistema de LIB en el que esté incluido el material. Los materiales inactivos pueden ser útiles para otros fines además de proporcionar capacidad de litio, como proporcionar una mayor conductividad, mejorar la adhesión entre el material activo y el sustrato, o lograr ciertas características del material activo durante o después del proceso de deposición electroquímica, como se discute con más detalle a continuación. Los materiales inactivos pueden incluir materiales inactivos conocidos en la técnica, incluidos los mencionados en el presente documento.

Como se usa en el presente documento, un "colector de corriente", "material colector de corriente", "estructura de colectora de corriente" o "colector de corriente de LIB" se refiere a un material o estructura conductora que recoge los electrones liberados durante la carga o descarga (es decir, litación o deslitación) en una LIB y transmite dichos electrones hacia o desde el circuito externo conectado a la LIB desde un dispositivo externo. El colector de corriente puede incluir cualquier colector de corriente conocido en la técnica, incluidos los mencionados en el presente documento.

Como se usa en el presente documento, un "aglutinante" o "material aglutinante" se refiere a componentes de LIB adhesivos no reactivos utilizados para adherir uno o más componentes entre sí. Por ejemplo, se puede agregar un material aglutinante a un sustrato que comprende polvo de grafito para adherir el polvo de grafito para recubrir el polvo sobre un sustrato y formar el dispositivo de LIB o un sustrato de ECD.

En realizaciones preferidas, uno o más materiales activos formados a través de ECD directa comprenden nanoestructuras discretas en lugar de una estructura continua de material activo tal como una película continua que comprende el material activo. Por estructuras "discretas", tal como se utiliza esta terminología en este documento con respecto a las nanoestructuras de material activo, se entiende que las estructuras incluyen múltiples dominios independientes y discontinuos del material que forma las nanoestructuras, aunque dichas estructuras no necesitan ser completamente contiguas, es decir, las estructuras "discretas" pueden ponerse en contacto físicamente entre sí a menos que se especifique lo contrario. Las nanoestructuras pueden incluir esencialmente cualquier tipo deseado de nanoestructuras, incluyendo, pero sin limitarse a, nanohilos. Las nanoestructuras pueden comprender nanohilos, nanovarillas, nanopuntas, nanohilos cónicos, nanotubos, nanobigotes, nanocintas, nanopartículas, nanofibras, nanocristales, nanoestructuras ramificadas, nanopuntos, puntos cuánticos, nanoestructuras esféricas u otras nanoestructuras, o cualquier combinación de las mismas. Preferiblemente, las nanoestructuras comprenden nanoestructuras unidimensionales, alargadas o de alta relación de aspecto. Por ejemplo, las nanoestructuras pueden incluir nanohilos, nanovarillas, nanopuntas, nanohilos cónicos, nanotubos, nanobigotes, nanocintas, nanoestructuras ramificadas u otras nanoestructuras unidimensionales, alargadas o de alta relación de aspecto, o cualquier combinación de las mismas. En realizaciones preferidas, las nanoestructuras comprenden Si, por ejemplo, nanohilos de Si. Más preferiblemente, las nanoestructuras comprenden nanoestructuras de Si monocristalino, por ejemplo, nanohilos de Si monocristalino.

En ciertas realizaciones, la superficie del sustrato de ECD puede incluir características superficiales discretas para proporcionar una superficie de sustrato modificada. Por características de la superficie del sustrato "discretas" o estructuras del sustrato, tal como se usa dicha terminología en el presente documento con respecto al sustrato de ECD y la superficie del sustrato de ECD, se entiende que las estructuras incluyen múltiples regiones o dominios distintos que exhiben la modificación de la superficie o las características de la superficie, o múltiples regiones o dominios distintos que muestran la modificación de la superficie o las características de la superficie en mayor medida que una o más ubicaciones adyacentes en la superficie del sustrato. Sin embargo, dichas regiones modificadas en la superficie o las características de la superficie no necesitan ser completamente contiguas, es decir, las características de la superficie "discretas" pueden ponerse en contacto físicamente entre sí a menos que se especifique lo contrario, siempre que las características de la superficie discreta proporcionen regiones en la superficie del sustrato que tengan características distinguibles.

Un "compuesto" o "compuesto químico" es una sustancia química que consta de dos o más elementos químicos diferentes y que tiene una estructura química única y definida, incluidos, por ejemplo, compuestos moleculares que se mantienen unidos por enlaces covalentes, sales que se mantienen unidas por enlaces iónicos, compuestos intermetálicos que se mantienen unidos por enlaces metálicos y complejos que se mantienen unidos por enlaces covalentes coordinados.

Una "aleación" es una solución sólida metálica (completa o parcial) compuesta por dos o más elementos. Una aleación de solución sólida completa tiene una microestructura de una sola fase sólida, mientras que una aleación de solución parcial tiene dos o más fases que pueden o no ser homogéneas en distribución.

Un sustrato "poroso" contiene poros o vacíos. En ciertas realizaciones, un sustrato poroso puede ser una matriz o población de partículas, por ejemplo, una población de partículas de paquete cerrado aleatorio o una población de partículas dispersas. Las partículas pueden ser esencialmente de cualquier tamaño y/o forma deseada, por ejemplo, esféricas, alargadas, ovaladas/oblongas, en forma de placa (por ejemplo, placas, escamas o láminas) o similares. Las partículas individuales pueden ser ellas mismas no porosas o pueden ser porosas (p. ej., incluir una red capilar a través de su estructura). Cuando se emplean para el crecimiento de nanoestructuras, las partículas pueden estar entrecruzadas, pero normalmente no lo están. En otras realizaciones, un sustrato poroso puede ser una malla, tela o esponja.

Un "sustrato a base de carbono" se refiere a un sustrato que comprende al menos un 50 % de carbono en masa. Convenientemente, un sustrato basado en carbono comprende al menos 60 % de carbono, 70 % de carbono, 80 % de carbono, 90 % de carbono, 95 % de carbono o 100 % de carbono en masa, incluido 100 % de carbono. Preferiblemente, el sustrato a base de carbono es carbono muy puro, por ejemplo, más del 98 % o 99 % de carbono en masa. Lo más preferiblemente, el sustrato a base de carbono es 100% de carbono en masa. Los ejemplos de sustratos a base de carbono que se pueden usar en la práctica de la presente invención incluyen, pero sin limitarse a, grafito, grafeno, grafito natural, grafito artificial, grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG), carbono activado, carbono de coque de petróleo, carbono mesofásico, carbono duro, carbono blando, negro de carbono, negro de carbono desulfurado, carbono poroso, fullerenos, hollín de fullereno, película o lámina de carbono, láminas de carbono, papel carbono, polvo de carbono, polvo de carbono poroso, fibras de carbono, partículas de carbono, microesferas de carbono, microesferas de mesocarbono (MCMB), nanotubos de carbono, nanopartículas de carbono; fibras, partículas o polvo de grafeno, fibras, partículas o polvo de grafito; lámina de grafeno, hoja de grafito u otras estructuras a base de carbono, así como combinaciones de las mismas. Como se usa en todas partes, "negro de carbono" se refiere al material producido por la combustión incompleta de los productos derivados del petróleo. El negro de carbono es una forma de carbono amorfo que tiene una relación de área superficial a volumen extremadamente alta. "Grafeno" se refiere a una sola capa atómica de carbono formada como una lámina y se puede preparar como polvos de grafeno. Véase, por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos n.º 5677082, 6303266 y 6479030.

Los sustratos a base de carbono excluyen específicamente los materiales metálicos, tales como el acero, incluido el acero inoxidable. Los sustratos a base de carbono pueden estar en forma de láminas o partículas separadas, así como estructuras entrecruzadas.

Un "catalizador", "material catalizador", "partícula de catalizador" o "catalizador de nanoestructura" es un material que facilita la formación o el crecimiento de una nanoestructura. Dichos términos se usan en el presente documento como se usan comúnmente en la técnica relacionados con el crecimiento de nanoestructuras; por lo tanto, el uso de la palabra "catalizador" no implica necesariamente que la composición química de la partícula de catalizador suministrada inicialmente en una reacción de crecimiento de nanoestructuras sea idéntica a la involucrada en el proceso de crecimiento activo de la nanoestructura y/o recuperada cuando se detiene el crecimiento. Por ejemplo, como se explica en la solicitud de patente de los Estados Unidos serial n.º 12/824485, cuya divulgación se incorpora por referencia en este documento en su totalidad, cuando las nanopartículas de oro se utilizan como partículas catalizadoras para el crecimiento de nanohilos de silicio, las partículas de oro elemental se disponen sobre un sustrato y el oro elemental está presente en la punta del nanohilo después de la síntesis, aunque durante la síntesis el oro existe como fase eutéctica con el silicio. Los ejemplos contrastantes se divulgan en la solicitud de patente provisional de los Estados Unidos serial n.º 61/511826.

Por ejemplo, cuando se utilizan nanopartículas de cobre para el crecimiento de nanohilos de VLS o VSS, las partículas de cobre elemental se disponen en un sustrato y puede haber siliciuro de cobre en la punta del nanohilo durante y después de la síntesis. Como otro ejemplo, cuando las nanopartículas de óxido de cobre se utilizan como partículas catalizadoras para el crecimiento de nanohilos de silicio, las partículas de óxido de cobre se disponen en un sustrato, pero pueden reducirse a cobre elemental en una atmósfera reductora empleada para el crecimiento de nanohilos y el siliciuro de cobre puede estar presente en la punta del nanohilo durante y después de la síntesis del nanohilo. Ambos tipos de situaciones, es decir, situaciones en las que el material del catalizador mantiene la composición química idéntica y situaciones en las que el material del catalizador cambia en su composición química, se incluyen explícitamente mediante el uso de los términos "catalizador", "material del catalizador", "partícula del catalizador", o "catalizador de nanoestructura" en este documento. Las partículas de catalizador son típicamente nanopartículas, particularmente nanopartículas discretas. Como tales términos se usan en el presente documento, "materiales catalizadores", "partículas catalizadoras" o "catalizadores de nanoestructuras" son distintos de los "precursores" o "materiales precursores" empleados durante el crecimiento de nanoestructuras, en que los precursores sirven como fuente para al menos un tipo de átomo que se incorpora a lo largo de la nanoestructura (o a lo largo de un núcleo, cubierta u otra región de una heteroestructura de nanoestructura), mientras que un catalizador simplemente proporciona un sitio de difusión para los materiales precursores de la nanoestructura y normalmente no comprende un material fuente para la nanoestructura.

Con los métodos de deposición electroquímica directa de la presente invención, los materiales activos de LIB pueden formarse y depositarse simultáneamente sobre el sustrato. Por "deposición directa" o "deposición electroquímica directa" de materiales activos, o materiales activos "depositados directamente" o "depositados electroquímicamente directamente", como se usan esos términos en este documento, se entiende que los materiales activos de LIB crecen o se forman por reducción de materiales precursores directamente sobre la superficie del sustrato deseado a través de un proceso de deposición electroquímica. Como se usa en el presente documento con respecto a la deposición de material o la formación de nanoestructuras, estos términos indican que el material activo se reduce directamente sobre el sustrato relativo, de modo que el material activo se forma en contacto físico directo con el sustrato.

A menos que se indique claramente lo contrario, los intervalos enumerados en este documento son inclusivos. Una variedad de términos adicionales se define o bien se caracterizan en el presente documento.

#### Descripción detallada de la invención

##### Deposición electroquímica de estructuras y materiales activos de LIB

La deposición electroquímica es un proceso bien conocido en la técnica para el metalizado. Como se ilustra en las Figs. 1A y 1B, los procesos convencionales de deposición electroquímica generalmente implican el uso de un campo eléctrico para transportar iones metálicos 102 en un baño (o solución) 104 sobre un sustrato de cátodo 106. Una fuente de alimentación 108 suministra una corriente continua 111 desde el cátodo 106 al ánodo 107, por lo que los electrones 110 se transportan desde el cátodo 106 hacia el ánodo 107. En una técnica convencional, como se muestra en la FIG. 1A, se proporciona una solución 104 en un recipiente 112. La solución 104 es una solución electrolítica 104 que contiene una o más sales metálicas disueltas 103 y otros iones que permiten el flujo de electricidad a través de la solución 104. La disolución o solvatación de la sal metálica crea iones metálicos 102 que pueden reducirse en la superficie del cátodo 106 para recubrir la superficie del cátodo con una capa sólida 105 del metal sobre la superficie del cátodo. Los iones metálicos cargados positivamente 102 en la solución 104 se mueven hacia el cátodo 106 por un campo eléctrico creado por la dirección del flujo de carga eléctrica a través de la solución (es decir, la corriente continua aplicada al sistema). Los iones del metal a recubrir deben reponerse periódicamente en el baño 104 a medida que se extraen de la solución 104 a través del proceso de recubrimiento. En otra técnica convencional para la deposición electroquímica, como se muestra en la FIG. 1B, el proceso incluye el uso de un ánodo consumible 107, en el que el ánodo 107 comprende el metal que se recubre sobre el cátodo 106. Este proceso es similar al que se muestra en la FIG. 1A, excepto que los iones metálicos 102 los proporciona el material fuente del ánodo metálico. La corriente

continua aplicada al sistema obliga a los electrones 110 a escapar del ánodo 107, dejando el ánodo con una carga positiva neta. Para establecer el equilibrio, los iones metálicos positivos 102 son forzados desde la superficie del ánodo hacia la solución 104. Los iones metálicos 102 son movidos por el campo eléctrico a través de la solución 104 hacia el cátodo 106 y los iones metálicos se depositan sobre la superficie del cátodo para formar una capa sólida de metal 105. Este proceso agota el ánodo consumible 107, como se ilustra en la FIG. 1B.

En aras de la brevedad, las técnicas, los procesos, los materiales, los sistemas y los componentes del sistema de deposición electroquímica (ECD) convencionales pueden no describirse en detalle en este documento. Sin embargo, los fundamentos de la ECD convencional conocidos en la técnica están incluidos en la presente invención, como entenderán los expertos en la técnica. Los conceptos convencionales de ECD se pueden encontrar en la literatura, por ejemplo, Allen J. Bard y Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2d ed. 2006), y Frank Endres, Douglas MacFarlane y Andrew Abbott, *Electrodeposition in Ionic Liquids* (2008).

La presente invención incluye métodos para depositar directamente nanoestructuras que comprenden al menos un material activo de LIB sobre un sustrato mediante deposición electroquímica, así como composiciones, dispositivos y componentes relacionados, y métodos y procesos para formar tales composiciones, dispositivos y componentes.

Con los métodos de deposición electroquímica directa de la presente invención, los materiales activos de LIB pueden formarse y depositarse simultáneamente sobre el sustrato. Por "deposición directa" o "deposición electroquímica directa" de materiales activos, o materiales activos "depositados directamente" o "depositados electroquímicamente directamente", como se usan esos términos en este documento, se entiende que los materiales activos de LIB crecen o se forman por reducción de materiales precursores directamente sobre la superficie del sustrato deseado a través de un proceso de deposición electroquímica. El material activo se reduce directamente sobre el sustrato de manera que el material activo se forma en contacto físico directo con el sustrato.

El "material activo" o "materiales activos", como se analiza en este documento, se refiere a uno o más materiales activos de LIB, particularmente materiales activos de batería capaces de litiarse con iones de Li y adecuados para usar como materiales activos en un material activo de ánodo de LIB. Los materiales activos pueden incluir cualquier material activo de LIB adecuado conocido en la técnica, incluidos silicio (Si), grafito, carbono (C), estaño (Sn), germanio (Ge), titanio (Ti), plomo (Pb), indio (In), aluminio (Al), bismuto (Bi), antimonio (Sb), litio (Li), cobalto (Co), cinc (Zn) u otros materiales activos, así como combinaciones, mezclas, compuestos intermetálicos y aleaciones de los mismos. Tal como se menciona en el presente documento, "material inactivo" o "materiales inactivos" se refiere a materiales que son incapaces de insertar litio o tienen una capacidad de inserción de litio insignificante en comparación con el material o materiales activos equivalentes en el componente de LIB formado de acuerdo con los métodos de la presente invención. Los materiales inactivos pueden ser útiles para otros fines además de proporcionar capacidad de litio, para proporcionar una mayor conductividad, mejorar la adhesión entre el material activo y el sustrato, o lograr ciertas características del material activo durante o después del proceso de deposición electroquímica, como se discute con más detalle a continuación. Los materiales inactivos pueden incluir, por ejemplo, cobre (Cu), carbono (C), níquel (Ni), plata (Ag), aluminio (Al), oro (Au) u otros materiales inactivos, así como combinaciones, mezclas y aleaciones de los mismos.

En realizaciones preferidas, un material activo de LIB se deposita electroquímicamente directamente sobre la superficie del sustrato. El material depositado electroquímicamente puede incluir un solo material activo; una mezcla, composición o aleación que comprende múltiples materiales activos diferentes; uno o más materiales inactivos; una mezcla, composición o aleación que comprende múltiples materiales inactivos; o una mezcla, composición o aleación que comprende uno o más materiales activos y uno o más materiales inactivos. Adicional o alternativamente, uno o más materiales activos y/o uno o más materiales inactivos pueden formarse o depositarse sobre el sustrato a través de cualquier método conocido adecuado, por ejemplo, recubrimiento, unión química, adsorción, adhesión de material aglutinante, litografía, atomización catódica, deposición de vapor químico (CVD), evaporación, deposición sin electricidad u otros métodos, como entenderán los expertos en la materia.

En realizaciones preferidas, el uno o más materiales activos formados a través de ECD directa incluye nanoestructuras de silicio discretas, preferiblemente de silicio, por ejemplo, nanohilos de Si o nanopuntas de Si. Preferiblemente, el material activo de silicio se deposita electroquímicamente directamente sobre uno o más materiales activos de LIB y/o uno o más colectores de corriente conductivos para formar una estructura compuesta basada en silicio para uso en un ánodo de LIB.

En una clase preferida de realizaciones, uno o más materiales activos, preferiblemente uno o más materiales activos que comprenden silicio, se depositan electroquímicamente sobre una o más estructuras conductoras colectoras de corriente que pueden usarse como colectores de corriente en un ánodo de LIB. Preferiblemente, el colector de corriente comprende una o más estructuras de cobre, por ejemplo, una lámina, película, placa, hoja, malla, espuma, esponja de cobre; polvo o una pluralidad de partículas/fibras/láminas/escamas/alambres que pueden empaquetarse, entretorse, adherirse o asociarse de otro modo entre sí; o cualquier combinación de los mismos. En realizaciones preferidas, el silicio se deposita electroquímicamente directamente sobre un colector de corriente de cobre, y el material compuesto de Cu - Si puede formar un material de ánodo de LIB, en el que el cobre es un colector de corriente conductor y el silicio es un material activo para litiación y deslitiación durante la carga y descarga cíclica de LIB.

- En otra clase preferida de realizaciones, un primer material activo se deposita electroquímicamente directamente sobre al menos un segundo material activo para formar un material activo compuesto que comprende los primeros y segundos materiales activos, adecuados para usar como material activo de ánodo de LIB. En realizaciones preferidas, un primer material activo que comprende silicio se deposita electroquímicamente directamente sobre al menos un segundo material activo, en el que el segundo material activo comprende una o más estructuras de grafito para formar un material de ánodo de LIB compuesto de silicio - grafito. La una o más estructuras de grafito pueden incluir una o más de una lámina, película, placa, hoja, polvo, partículas o fibras de grafito; lámina, película, placa, malla, espuma, esponja; polvo o una pluralidad de partículas/fibras/láminas/escamas que se pueden empaquetar, entretejer, adherir o asociar de otro modo entre sí; o cualquier combinación de los mismos.
- En una clase de realizaciones, un primer material activo se deposita electroquímicamente directamente sobre uno o más sustratos que comprenden al menos un colector de corriente conductor y/o al menos un segundo material activo. Preferiblemente, el primer material activo comprende silicio. Preferiblemente, el primer material activo comprende nanoestructuras, por ejemplo, nanohilos. Cada uno de los colectores de corriente y segundos materiales activos pueden incluir cualquier material y estructura adecuados descritos en este documento, incluidos uno o más de una lámina, película, placa, hoja, malla, espuma, esponja; polvo o una pluralidad de partículas/fibras/láminas/escamas/hilos que pueden empaquetarse, entretejerse, adherirse o asociarse de otro modo entre sí; o cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente, el uno o más sustratos incluyen un colector de corriente que comprende una o más estructuras de cobre y/o un segundo material activo que comprende una o más estructuras de grafito. En una realización, un primer material activo se deposita electroquímicamente directamente sobre al menos una estructura que comprende al menos un segundo material activo, en el que al menos una estructura que comprende el segundo material está asociada con al menos un colector de corriente. El primer material activo también se puede depositar directamente sobre el al menos un colector de corriente mediante deposición electroquímica. El colector de corriente y el segundo material activo se pueden combinar o asociar entre sí usando cualquier proceso adecuado conocido por los expertos en la materia. Por ejemplo, el o los materiales conductores colectores de corriente y el segundo (o más) material activo pueden unirse, mezclarse, apilarse, colocarse en capas, prensarse, entrelazarse, unirse químicamente, adsorberse, alearse o adherirse mecánicamente usando uno o más materiales aglutinantes adhesivos; o los materiales se pueden combinar usando técnicas de ablación, técnicas de deposición química tales como ECD o CVD, evaporación, deposición sin electricidad, adsorción, atomización, recubrimiento, litografía, atomización catódica, inmersión, unión u otras técnicas. El colector de corriente y el segundo material activo se pueden combinar o asociar entre sí antes de la deposición electroquímica del primer material activo, durante el proceso de deposición electroquímica, después de que el primer material activo se deposite electroquímicamente sobre el sustrato deseado, o cualquier combinación de los mismos.

#### Materiales activos de LIB

- Como se mencionó anteriormente, la presente invención incluye métodos para depositar directamente nanoestructuras que comprenden al menos un material activo de LIB sobre un sustrato mediante deposición electroquímica, así como composiciones, dispositivos y componentes relacionados con los mismos, y métodos y procesos para formar dichas composiciones, dispositivos, y componentes. Como se mencionó anteriormente, el uno o más materiales activos formados a través de ECD directa incluyen preferiblemente silicio, pero sin limitarse a al mismo. Aunque las realizaciones de la presente invención se describen en el presente documento en detalle con respecto a los materiales activos de silicio depositados a través de ECD directa, se incluyen materiales activos alternativos y adicionales en las composiciones, métodos, componentes y dispositivos de la presente invención, como entenderán las personas de ordinariamente capacitadas en la técnica. Por ejemplo, uno o más materiales activos formados a través de ECD directa pueden incluir Si, Cu, Ni, Sn, Ge, Ti, Pb, In, Al, Bi, Sb, Li, Co, Zn u otros materiales activos, así como composiciones, mezclas, compuestos intermetálicos, aleaciones o combinaciones de los mismos.
- En realizaciones preferidas, un material activo de LIB se deposita electroquímicamente directamente sobre la superficie del sustrato. El material depositado electroquímicamente puede incluir un solo material activo; una mezcla, composición o aleación que comprende múltiples materiales activos diferentes; uno o más materiales inactivos; una mezcla, composición o aleación que comprende múltiples materiales inactivos; o una mezcla, composición o aleación que comprende uno o más materiales activos y uno o más materiales inactivos. Los materiales adicionales, incluidos uno o más materiales activos y/o uno o más materiales inactivos, pueden formarse sobre el sustrato o asociarse con él a través de cualquier método adecuado, incluidos los métodos adecuados disponibles en la técnica (p. ej., unión mecánica o química, mezcla, apilamiento, estratificación, prensado, entretejido, adsorción, aleación, unión adhesiva, deposición química tal como ECD o CVD, litografía, atomización, recubrimiento, atomización catódica, evaporación, inmersión, unión u otros métodos).
- En ciertas realizaciones, el material depositado electroquímicamente puede comprender múltiples materiales diferentes, por ejemplo, múltiples materiales activos diferentes, múltiples materiales inactivos diferentes, o una combinación de uno o más materiales activos y uno o más materiales inactivos. Por ejemplo, los materiales depositados electroquímicamente pueden incluir Si y Cu, Si y Sn, Si y C, Si y grafito, Si y Li, Si y uno o más titanatos, Si y Pb, Si e In, Si y Al, Si y Bi, Si y Sb, Sn y Cu, Sn y C, Sn y grafito, Sn y Li, Sn y uno o más titanatos, Sn y Pb, Sn e In, Sn y Al, Sn y Bi, Sn y Sb, Cu y C, Cu y grafito, Cu y Li, Cu y uno o más titanatos, Cu y Pb, Cu e In, Cu y Al, Cu y Bi, Cu y Sb, C y Cu, C no grafito y grafito, C y Li, C y uno o más titanatos, C y Pb, C e In, C y Al, C y Bi, C y Sb; Si, Cu y Sn; Si, Cu y C; Si, Cu y grafito; Si, Cu y Li; Si, Cu y uno o más titanatos; Si, Cu y Pb; Si, Cu e In; Si, Cu y Al; Si,

Cu y Bi; Si, Cu y Sb; Si, C y Sn; Si, C y Cu; Si, C y grafito; Si, C y Li; Si, C y uno o más titanatos; Si, C y Pb; Si, C e In; Si, C y Al; Si, C y Bi; Si, C y Sb; Cu, C y grafito; Cu, C y Li; Cu, C y uno o más titanatos; Cu, C y Pb; Cu, C e In; Cu, C y Al; Cu, C y Bi; Cu, C y Sb; Si y Ni, Si y acero, Ni y acero, Ni y C, C y acero, Sn y acero, Sn y Ni; Si, Sn y Ni; Si, Sn y acero; o composiciones, mezclas, compuestos intermetálicos, aleaciones o combinaciones de los mismos.

5 En ciertas realizaciones, las nanoestructuras se pueden formar mediante ECD de uno o más materiales de aleación, codeposición de múltiples materiales diferentes usando ECD (p. ej., de la misma solución de electrolito EC) o ECD separada de múltiples materiales diferentes (p. ej., deposición alterna de múltiples materiales diferentes), así como cualquier combinación de los mismos. Los procesos relacionados y los parámetros del proceso se describen con mayor detalle a continuación.

10 Para su sorpresa, los inventores de la presente invención descubrieron que los procesos de ECD de baja temperatura, sin plantilla y sin catalizador de la presente invención podrían usarse para lograr el crecimiento epitaxial de nanoestructuras de material activo discretas directamente en una o más componentes de LIB. Además, los inventores descubrieron inesperadamente que tales procesos de ECD podrían ajustarse para controlar con precisión y/o modificar las características físicas y químicas de las nanoestructuras depositadas electroquímicamente durante el proceso de crecimiento de ECD, incluida la composición, la estructura cristalina, la morfología, el tamaño y/o forma de las nanoestructuras del material activo. Los procesos, materiales y parámetros adicionales de ECD se exploran con más detalle a continuación.

En realizaciones preferidas, uno o más materiales activos formados a través de ECD directa comprenden nanoestructuras discretas en lugar de una estructura continua de material activo tal como una película continua que comprende el material activo. Por estructuras "discretas", como se usa dicha terminología en este documento, se entiende que las estructuras incluyen múltiples dominios independientes y discontinuos del material que se forma, aunque tales estructuras no necesitan ser completamente contiguas, es decir, las estructuras "discretas" pueden ponerse en contacto físicamente entre sí a menos que se especifique lo contrario. Las nanoestructuras pueden incluir esencialmente cualquier tipo deseado de nanoestructuras, incluidas, pero no sin limitarse a, nanohilos. Las nanoestructuras pueden comprender nanohilos, nanovarillas, nanopuntas, nanohilos cónicos, nanotubos, nanobigotes, nanocintas, nanopartículas, nanofibras, nanocristales, nanoestructuras ramificadas, nanopuntos, puntos cuánticos, nanoestructuras esféricas u otras nanoestructuras, o cualquier combinación de las mismas. Preferiblemente, las nanoestructuras comprenden nanoestructuras unidimensionales, alargadas o de alta relación de aspecto. Por ejemplo, las nanoestructuras pueden incluir nanohilos, nanovarillas, nanopuntas, nanohilos cónicos, nanotubos, nanobigotes, nanocintas, nanoestructuras ramificadas u otras nanoestructuras unidimensionales, alargadas o de alta relación de aspecto, o cualquier combinación de las mismas. En realizaciones preferidas, las nanoestructuras comprenden Si, por ejemplo, nanohilos de Si. Más preferiblemente, las nanoestructuras comprenden nanoestructuras de Si monocristalino, por ejemplo, nanohilos de Si monocristalino.

Preferiblemente, los nanohilos u otras nanoestructuras de la presente invención se forman como nanoestructuras altamente cristalinas (p. ej., altamente monocristalinas) durante el proceso de deposición electroquímica directa, de manera que no es necesario ningún procesamiento adicional para cristalizar las nanoestructuras. Por ejemplo, los nanohilos u otras nanoestructuras preferiblemente comprenden Si monocristalino y tienen un alto grado de cristalinidad al formarse. Los métodos de la presente invención permiten la producción de nanoestructuras que exhiben un alto grado de cristalinidad tras la formación durante el proceso de ECD. Esta cristalinidad inmediata de las nanoestructuras tras la deposición y la formación elimina la necesidad de procedimientos de cristalización adicionales, tal como el recocido a alta temperatura. Por lo tanto, todo el proceso de formación de las nanoestructuras de material activo se puede lograr usando los procesos de ECD a baja temperatura, por ejemplo, a temperatura ambiente, de la presente invención.

Preferiblemente, los nanohilos u otras nanoestructuras de la presente invención se forman mediante ECD directamente sobre el sustrato deseado sin el uso de una plantilla. Esta deposición sin plantilla permite la formación altamente cristalina de las estructuras del material activo, mientras que los procedimientos de crecimiento basados en plantillas porosas interrumpen la formación cristalina continua, lo que da como resultado la formación de material amorfo. En los métodos basados en plantillas, el material depositado electroquímicamente se limita a los poros físicos de la plantilla porosa, y las paredes de los poros de la plantilla evitan que los átomos del material se depositen más allá de los límites de los poros, evitando así la formación cristalina del material. Por lo tanto, se prefieren los métodos de ECD sin plantilla para formar las nanoestructuras de material activo de la presente invención. Los procedimientos de deposición sin plantilla de la presente invención permiten la formación de nanoestructuras de material activo que exhiben un alto grado de cristalinidad, por ejemplo, un alto grado de monocristalinidad, un alto grado de policristalinidad o un alto grado de monocristalinidad y policristalinidad mixta. A medida que cada átomo sucesivo del material activo se deposita sobre el sustrato durante los procesos de ECD preferidos de la presente invención, se forman epitaxialmente nanoestructuras que comprenden el material activo, de acuerdo con la estructura cristalina natural del material. En estas realizaciones preferidas, las nanoestructuras exhiben un alto grado de monocristalinidad sin límites de grano u otros defectos cristalinos. En realizaciones preferidas, la presente invención incluye nanoestructuras de Si altamente cristalinas, por ejemplo, nanohilos de Si altamente cristalino, y métodos para formar tales nanoestructuras de Si altamente cristalinas. Ventajosamente, los métodos de ECD de la presente invención permiten el crecimiento de nanoestructuras de material activo cristalino tales como nanohilos de Si sin el uso de una plantilla de crecimiento. Aunque las nanoestructuras cristalinas pueden volverse amorfas o menos cristalinas con el ciclo de carga en una LIB,



la cristalinidad inicial de estas nanoestructuras permite que la estructura unidimensional de las nanoestructuras alargadas se mantenga durante todo el ciclo de la LIB. Además, las nanoestructuras de material activo altamente cristalino de la presente invención exhiben una alta tolerancia a velocidades de carga - descarga rápidas, lo que significa que las nanoestructuras cristalinas pueden experimentar ciclos de carga rápidos mientras mantienen una alta capacidad. En otras palabras, las células de LIB con las nanoestructuras altamente cristalinas de la presente invención (p. ej., nanohilos de Si cristalino) tienen una mayor densidad de potencia que las nanoestructuras de material activo policristalino o amorfo. Por lo tanto, las nanoestructuras cristalinas de la presente invención son muy ventajosas para su uso en LIB para aplicaciones de alta potencia.

Preferiblemente, las nanoestructuras formadas de acuerdo con los métodos de la presente invención comprenden nanoestructuras altamente cristalinas, por ejemplo, nanoestructuras altamente monocristalinas, por ejemplo, nanohilos de Si altamente monocristalino u otras nanoestructuras. En realizaciones preferidas, las nanoestructuras son sustancialmente monocristalinas y sustancialmente libres de materiales policristalinos y amorfos tras la formación. Preferiblemente, las nanoestructuras están libres de materiales policristalinos y amorfos tras la formación. Se pueden formar nanoestructuras altamente cristalinas mediante procesos de ECD de la presente invención, y se prefieren las nanoestructuras de material activo que tienen un alto grado de cristalinidad tras la formación para las nanoestructuras de material activo de LIB de la presente invención. Por ejemplo, las nanoestructuras de material activo de la presente invención pueden exhibir 100 % de cristalinidad tras la formación, al menos 99 % de cristalinidad tras la formación, al menos 98 % de cristalinidad tras la formación, al menos 97 % de cristalinidad tras la formación, al menos 96 % de cristalinidad tras la formación, al menos 95 % de cristalinidad tras la formación, al menos 90 % de cristalinidad tras la formación, al menos 85 % de cristalinidad tras la formación, al menos 80 % de cristalinidad tras la formación o al menos 75 % de cristalinidad tras la formación; por ejemplo, 100 % de monocristalinidad tras la formación, al menos 99 % de monocristalinidad tras la formación, al menos 98 % de monocristalinidad tras la formación, al menos 97 % de monocristalinidad tras la formación, al menos 96 % de monocristalinidad tras la formación, al menos 95 % de monocristalinidad tras la formación, al menos 90 % de monocristalinidad tras la formación, al menos 85 % de monocristalinidad tras la formación, al menos 80 % de monocristalinidad tras la formación, o al menos 75 % de monocristalinidad tras la formación; 100 % de policristalinidad tras la formación, al menos 99 % de policristalinidad tras la formación, al menos 98 % de policristalinidad tras la formación, al menos 97 % de policristalinidad tras la formación, al menos 96 % de policristalinidad tras la formación, al menos 95 % de policristalinidad tras la formación, al menos 90 % de policristalinidad tras la formación, al menos 85 % de policristalinidad tras la formación, al menos 80 % de policristalinidad tras la formación, o al menos 75 % de policristalinidad tras la formación; o un alto grado de cristalinidad que comprende monocristalinidad y policristalinidad mixtas. Aunque se prefieren las nanoestructuras cristalinas, las nanoestructuras de material activo de la presente invención pueden comprender materiales amorfos, una mezcla de materiales amorfos y policristalinos, una mezcla de materiales amorfos y monocristalinos o una mezcla de materiales amorfos, policristalinos y monocristalinos.

Los nanohilos u otras nanoestructuras se pueden producir a partir de cualquier material adecuado, incluyendo, pero sin limitarse a, el silicio. En realizaciones en las que las nanoestructuras comprenden silicio, las nanoestructuras pueden comprender silicio monocristalino, Si policristalino, Si amorfo o una combinación de los mismos. Por lo tanto, en una clase de realizaciones, las nanoestructuras comprenden un núcleo monocristalino y una capa de cubierta, en la que la capa de cubierta comprende Si amorfo, Si policristalino o una combinación de los mismos. En un aspecto, las nanoestructuras son nanohilos de Si.

La presente invención incluye métodos de ECD a baja temperatura, por ejemplo, a temperatura ambiente, para producir nanoestructuras de material activo sin el uso de procesos de CVD a alta temperatura. Los métodos convencionales para producir nanohilos u otras nanoestructuras, como el crecimiento catalizado a alta temperatura a través de CVD, requieren materiales de catalizadores metálicos, tales como partículas de catalizadores metálicos, en los que el catalizador metálico se calienta a una temperatura eutéctica para permitir la difusión del material precursor a través del catalizador metálico. Dado que el precursor se difunde a través del material del catalizador metálico y no se consume en la reacción, estos métodos convencionales producen nanoestructuras unidas o fuertemente enlazadas al catalizador metálico, lo que requiere un procesamiento adicional para eliminar el catalizador metálico. A diferencia de dichos métodos convencionales, los métodos de producción de la presente invención no requieren el uso de catalizadores tales como partículas de catalizadores metálicos. Los métodos de producción sin catalizador de la presente invención permiten la producción de nanoestructuras de material activo y estructuras compuestas de material activo de LIB que están libres de materiales catalizadores e impurezas asociadas con los mismos, lo que elimina la necesidad de un procesamiento adicional para eliminar los materiales catalizadores o las impurezas de las nanoestructuras. Estas estructuras de material activo sin catalizador permiten que las LIB y los componentes de LIB tengan una cantidad reducida de materiales inactivos y, por lo tanto, una mayor capacidad y un peso y un volumen reducidos.

En los métodos preferidos, los procesos de ECD de la presente invención incluyen la formación sin plantilla de nanoestructuras de material activo, por ejemplo, nanohilos de Si, directamente en materiales compuestos de ánodo de LIB, tal como uno o más colectores de corriente de LIB y/o materiales activos de LIB, por ejemplo, uno o más colectores de corriente de cobre y/o materiales activos de grafito. Dichos procesos eliminan la necesidad de un sustrato de crecimiento separado y una plantilla de crecimiento no conductora, así como el requisito de recolectar el material activo disolviendo o eliminando de otro modo el sustrato de crecimiento y la plantilla. Dado que las nanoestructuras de material activo se forman directamente sobre componentes o materiales de LIB, el compuesto de sustrato y material

activo se puede usar como un componente de LIB sin necesidad de eliminar el sustrato de crecimiento o una plantilla de crecimiento. Por lo tanto, el proceso de producción se simplifica. Además, se eliminan las impurezas introducidas por uno o más sustratos de crecimiento y moldes separados.

En realizaciones preferidas, las nanoestructuras de material activo están libres o sustancialmente libres de impurezas, por ejemplo, oxígeno, incluidas las impurezas introducidas por materiales catalizadores, plantillas de crecimiento, sustratos de crecimiento extraños y procedimientos o materiales utilizados para eliminar dichas sustancias de las nanoestructuras o estructuras compuestas de material activo que comprenden las nanoestructuras del material activo. Por ejemplo, la composición de nanoestructura del material activo incluye menos del 10 % de impurezas, menos del 9 % de impurezas, menos del 8 % de impurezas, menos del 7 % de impurezas, menos del 6 % de impurezas, menos del 5 % de impurezas, menos del 4 % de impurezas, menos del 3 % de impurezas, o menos del 2 % de impurezas; preferiblemente menos del 1 % de impurezas, por ejemplo, menos del 0.5 % de impurezas, menos del 0.25 % de impurezas, menos del 0.1 % de impurezas. Lo más preferiblemente, la composición de nanoestructura de material activo está completamente libre de impurezas. Dado que no se requiere catálisis a alta temperatura ni recocido posterior a la deposición para formar nanoestructuras de material activo cristalino de acuerdo con las realizaciones de la presente invención, la invención permite la formación epitaxial de nanoestructuras de material activo altamente cristalino, en las que todo el proceso de formación ocurre a bajas temperaturas por ejemplo, temperatura ambiente.

Los nanohilos u otras nanoestructuras de la presente invención, por ejemplo, los nanohilos de Si, pueden ser esencialmente de cualquier tamaño deseado. Por ejemplo, los nanohilos u otras nanoestructuras pueden tener un diámetro de 10 nm a 500 nm, o de 20 nm a 400 nm, de 20 nm a 300 nm, de 20 nm a 200 nm, de 20 nm a 100 nm, de 30 nm a 100 nm, o 40 nm a 100 nm. Preferiblemente, los nanohilos u otras nanoestructuras tienen un diámetro promedio inferior a 150 nm, por ejemplo, entre 10 nm y 100 nm, por ejemplo, entre 30 nm y 50 nm, por ejemplo, entre 40 nm y 45 nm. Preferiblemente, los nanohilos u otras nanoestructuras tienen una longitud promedio de menos de 100  $\mu$ m, por ejemplo, menos de 50  $\mu$ m, menos de 10  $\mu$ m, 100 nm a 100  $\mu$ m o 1  $\mu$ m a 75  $\mu$ m, 1  $\mu$ m a 50  $\mu$ m o 1  $\mu$ m a 20  $\mu$ m de longitud. Las relaciones de aspecto de los nanohilos son opcionalmente de hasta 2000:1 o 1000:1. Por ejemplo, los nanohilos u otras nanoestructuras pueden tener un diámetro de 20 nm a 200 nm y una longitud de 0.1  $\mu$ m a 50  $\mu$ m.

Como se mencionó anteriormente, las nanoestructuras discretas formadas por los métodos de ECD de la presente invención pueden incluir esencialmente cualquier tipo deseado de nanoestructuras, incluidos, pero sin limitarse a, nanohilos. Las nanoestructuras pueden comprender nanohilos, nanovarillas, nanopuntas, nanohilos cónicos, nanotubos, nanobigotes, nanocintas, nanopartículas, nanofibras, nanocristales, nanoestructuras ramificadas, nanopuntos, puntos cuánticos, nanoestructuras esféricas u otras nanoestructuras, o cualquier combinación de las mismas. Preferiblemente, las nanoestructuras comprenden nanoestructuras unidimensionales, alargadas o de alta relación de aspecto. Por ejemplo, las nanoestructuras pueden incluir nanohilos, nanovarillas, nanopuntas, nanohilos cónicos, nanotubos, nanobigotes, nanocintas, nanoestructuras ramificadas u otras nanoestructuras unidimensionales, alargadas o de alta relación de aspecto, o cualquier combinación de las mismas. En realizaciones preferidas, las nanoestructuras comprenden Si, por ejemplo, nanohilos de Si, nanopuntas de Si o nanohilos de Si cónicos. Más preferiblemente, las nanoestructuras comprenden nanoestructuras de Si monocristalino, por ejemplo, nanohilos de Si monocristalino.

Como se explica con más detalle a continuación, los métodos de la presente invención permiten un control preciso y/o la modificación de las características físicas y químicas de las nanoestructuras depositadas electroquímicamente durante el proceso de crecimiento de ECD, incluida la composición, la estructura cristalina, la morfología, el tamaño y la forma de las nanoestructuras del material activo.

En ciertas realizaciones, las nanoestructuras depositadas electroquímicamente tienen una estructura porosa. La estructura porosa se puede lograr con ciclos de litación - deslitación, incluida la litación/deslitación previa (es decir, antes de la formación de LIB), como se explica en detalle a continuación.

De acuerdo con realizaciones de la presente invención, se pueden controlar las características físicas y/o químicas de las nanoestructuras, así como la interacción entre la superficie del sustrato y las nanoestructuras que comprenden al menos un material activo.

En realizaciones preferidas, las nanoestructuras depositadas electroquímicamente tienen una fuerza de unión suficientemente alta con el sustrato subyacente al que se unen las nanoestructuras, por lo que la unión entre el sustrato y las nanoestructuras permanece intacta durante los ciclos de carga y descarga de LIB. En realizaciones preferidas, las nanoestructuras se unen directamente al sustrato subyacente sin un material aglutinante colocado entre ellas. En ciertas realizaciones, un ánodo de LIB incluye un colector de corriente y un compuesto de material activo que no incluye un material aglutinante. Por ejemplo, las nanoestructuras de material activo (p. ej., nanohilos de Si) se pueden formar directamente sobre una estructura de colector de corriente de LIB (p. ej., hoja de grafito o película o malla de Cu) mediante deposición electroquímica directa, en la que el compuesto de material activo de colector de corriente no incluye un material aglutinante. La alta fuerza de unión entre el sustrato y las nanoestructuras del material activo elimina la necesidad de un aglutinante. Sin embargo, ciertas realizaciones de la presente invención pueden incluir un material aglutinante entre una o más estructuras de material activo y/o estructuras de material inactivo.

En ciertas realizaciones, como se muestra en las FIGS. 2A - 2F, se forman nanoestructuras alargadas 220, por ejemplo, nanohilos o nanopuntas, mediante ECD directa sobre una superficie 216 de un sustrato 215. Preferiblemente, las nanoestructuras que comprenden Si, por ejemplo, nanohilos de Si o nanopuntas de Si, se forman directamente en uno o más de un colector de corriente u otra estructura de material activo, por ejemplo, un colector de corriente de Cu plano, una película de grafito o una partícula de grafito. Las nanoestructuras alargadas 220 pueden tener una longitud,  $L_1$ , que representa la longitud total tomada a lo largo del eje longitudinal de la nanoestructura. Por ejemplo, las nanoestructuras alargadas pueden incluir nanohilos como se muestra en las FIGS. 2A - 2C, nanohilos cónicos como se muestra en la FIG. 2C, o nanopuntas como se muestra en las FIGS. 2D y 2F.

En realizaciones preferidas, las nanoestructuras exhiben tanto un área de superficie alta para la litación como un área de superficie alta unida al sustrato. En ciertas realizaciones, como se representa en la FIG. 2B, las nanoestructuras alargadas 220 están en contacto físico directo con la superficie del sustrato 216 a lo largo de una longitud,  $L_2$ , que es una parte de la longitud total,  $L_1$ , por lo que  $L_2$  es menor que  $L_1$ . En ciertas realizaciones, como se muestra en las FIGS. 2A y 2C - 2F, las nanoestructuras 220 están en contacto físico directo con la superficie del sustrato 216 a lo largo del extremo o superficie base 216 de las nanoestructuras. Como se muestra en las FIGS. 2C, 2D y 2E, las nanoestructuras pueden tener un ancho de base,  $W_1$ , medido en la base 221 de la nanoestructura de la nanoestructura 220 en la interfaz entre la nanoestructura 220 y el sustrato 215; un ancho central,  $W_2$ , medido en una ubicación 223 a lo largo del eje longitudinal de la nanoestructura que es aproximadamente equidistante del extremo base 221 y el extremo distal 222 de la nanoestructura; y un ancho distal  $W_3$  medido en el extremo distal 222 de la nanoestructura que está opuesta del extremo de la base 221. En realizaciones en las que las nanoestructuras tienen una sección transversal circular (p. ej., nanohilos cónicos o nanopuntas), los anchos antes mencionados pueden representar los diámetros de la nanoestructura en las diferentes ubicaciones respectivas a lo largo del eje longitudinal de la nanoestructura. El ancho de la base,  $W_1$ , puede ser mayor que el ancho del centro,  $W_2$ , mayor que el ancho distal,  $W_3$ , o mayor que el ancho central y el ancho distal. Como se muestra en las FIGS. 2D y 2E, el ancho de la base,  $W_1$ , puede ser sustancialmente mayor que el ancho del centro,  $W_2$ , y el ancho distal,  $W_3$ .

En ciertas realizaciones, las nanoestructuras discretas que comprenden al menos un material activo pueden comprender una pluralidad o grupo de nanoestructuras, por ejemplo, un grupo de nanoestructuras alargadas tal como nanohilos o nanopuntas. Cada grupo puede comprender una pluralidad de nanoestructuras alargadas unidas en el extremo de la base del grupo en la interfaz entre el grupo y la superficie del sustrato. Como se muestra en el ejemplo de realización de la FIG. 2F, las nanoestructuras discretas incluyen grupos 225 de nanopuntas 220, en las que cada grupo 225 comprende una pluralidad de nanopuntas 220 unidas en el extremo de la base 221 del grupo en la interfaz entre el grupo 225 y la superficie del sustrato 216.

En ciertas realizaciones, las nanoestructuras discretas que comprenden al menos un material activo pueden tener una o más superficies redondeadas, como se ilustra en las realizaciones del ejemplo de las FIGS. 2G - 2K. Como se muestra en la FIG. 2G, las nanoestructuras pueden comprender nanoestructuras esféricas 220, por ejemplo, nanopuntos o nanocristales esféricos. Las nanoestructuras también pueden incluir nanoestructuras con forma de elipsoide o cualquier otra nanoestructura que tenga una o más superficies redondeadas. Como se muestra en la FIG. 2H, las nanoestructuras pueden incluir nanoestructuras en forma de cúpula 220 o nanoestructuras en forma de joroba 220. Como se muestra en las FIGS. 2I - 2K, las nanoestructuras 220 pueden incluir múltiples superficies redondeadas. Como se muestra en la FIGS. 2I y 2J, las nanoestructuras 220 pueden tener una estructura superficial grumosa. Como se muestra en la FIG. 2K, las nanoestructuras 220 se pueden formar como grupos discretos 225, en las que cada grupo 225 comprende múltiples nanoestructuras 220 que tienen una o más superficies redondeadas.

Como se describió anteriormente, las nanoestructuras que comprenden al menos un material activo pueden comprender un solo tipo de material o múltiples tipos de materiales diferentes. Las nanoestructuras pueden incluir uno o más materiales activos, uno o más materiales inactivos o uno o más materiales conductores, incluyendo cualquiera de las composiciones de materiales mencionadas en este documento, así como mezclas, aleaciones o combinaciones de las mismas. Las nanoestructuras depositadas electroquímicamente pueden comprender nanoestructuras heteroestructuradas formadas mediante uno o más procesos de ECD de la presente invención. En ciertas realizaciones, estas estructuras pueden estar formadas por ECD de uno o más materiales de aleación, codeposición de múltiples materiales diferentes usando ECD o ECD separada de múltiples materiales diferentes, así como cualquier combinación de las mismas. Los procesos relacionados y los parámetros del proceso se describen con mayor detalle a continuación.

Los ejemplos de realizaciones de nanoestructuras de las FIGS. 3A - 3I muestran nanoestructuras 320, cada una de las cuales incluye tipos de materiales diferentes o variables en diferentes partes (es decir, diferentes regiones espaciales) de la nanoestructura. Como se muestra en la FIG. 3A, la nanoestructura 320 puede comprender una primera región 330 que comprende un primer material M1 y al menos una segunda región 332 que comprende un segundo material M2, en el que el primer material M1 y el segundo material M2 son diferentes. Como se explicó anteriormente, cada uno de los diferentes materiales puede incluir una composición de un solo material o una mezcla, aleación o combinación de múltiples composiciones de materiales. Cada tipo de material diferente puede incluir un material activo, un material inactivo, un material conductor o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, M1 puede incluir un primer material activo tal como Si y M2 puede incluir un segundo material activo tal como Sn o grafito. M1 puede incluir un material activo tal como Si y M2 puede incluir un material conductor tal como Cu o viceversa. Como se muestra en la FIG. 3B, la nanoestructura 220 puede comprender múltiples primeras regiones 330 que

comprenden un primer material M1 y al menos una segunda región 332 que comprende al menos un segundo material M2, en la que el primer material M1 y el segundo material M2 son diferentes, y en la que la segunda región 332 está dispuesta entre las múltiples primeras regiones 330. Como se muestra en las FIGS. 3C - 3E, cada una de las nanoestructuras 320 puede comprender múltiples primeras regiones 330 que comprenden un primer material M1 y múltiples segundas regiones 332 que comprenden un segundo material M2, en el que el primer material M1 y el segundo material M2 son diferentes. Como se muestra en las FIGS. 3C, la primera región 330 y la segunda región 332 pueden tener un patrón ordenado, por ejemplo, un patrón alterno. Adicionalmente o alternativamente, como se muestra en las FIGS. 3D - 3E, las primeras regiones 330 y las segundas regiones 332 pueden tener una configuración aleatoria. En ciertas realizaciones, cada una de las nanoestructuras puede comprender múltiples materiales diferentes, en los que los diferentes materiales, en los que la cantidad o concentración de uno o más de los diferentes materiales varía gradualmente a través de una o más regiones de la nanoestructura. Por ejemplo, como se muestra en la FIG. 3F, las nanoestructuras 320 pueden incluir un primer material, M1, y al menos un segundo material, M2, en el que las cantidades o concentraciones de M1 y M2 varían gradualmente a través de una o más regiones de la nanoestructura. Por ejemplo, como se muestra en la FIG. 3F, en las nanoestructuras 320, la cantidad o concentración del primer material M1 disminuye gradualmente hacia el extremo distal 322 de la nanoestructura y aumenta gradualmente hacia la superficie del sustrato 316, la cantidad o concentración del segundo material M2 aumenta gradualmente hacia el extremo distal 322 de la nanoestructura y disminuye gradualmente hacia la superficie del sustrato 316. En la nanoestructura 320, la cantidad o concentración del primer material M1 disminuye gradualmente hacia la superficie del sustrato 316 y el extremo distal 322, mientras que la cantidad o concentración del segundo material M2 aumenta gradualmente hacia la superficie del sustrato 316 y el extremo distal 322.

Como se muestra en las FIGS. 3G - 3I, las nanoestructuras pueden incluir al menos un núcleo y al menos una capa de recubrimiento o cubierta, en las que al menos un material del núcleo difiere de al menos un material de recubrimiento. Por ejemplo, como se muestra en la FIG. 3G, la nanoestructura 320 comprende un núcleo 335 que comprende un primer material M1 y al menos una capa de recubrimiento 336 que comprende un segundo material M2, en el que M1 y M2 son diferentes. Como se muestra en la FIG. 3H, el núcleo 335 comprende un primer material M1, y la nanoestructura comprende múltiples recubrimientos o capas de cubierta 336a, 336b. La nanoestructura incluye una primera cubierta 336a que comprende un segundo material M2 y al menos una segunda cubierta 336b que comprende un tercer material M3, en la que al menos dos de los materiales M1, M2 y M3 son diferentes. Como se muestra en la FIG. 3I, la nanoestructura 320 comprende un núcleo que comprende una primera región 335a que comprende un primer material M1 y una segunda región 335b que comprende un segundo material M2, en el que M1 y M2 son materiales diferentes. La nanoestructura 320 incluye una cubierta 336 que comprende un tercer material M3, que puede ser el mismo que M1 o M2 o diferente a ambos materiales M1 y M2.

En ciertas realizaciones, los nanohilos u otras nanoestructuras pueden incluir uno o más recubrimientos o capas de cubierta formadas sobre las nanoestructuras individuales. Los recubrimientos o capas de cubierta pueden incluir materiales que tienen una estructura cristalina diferente a la del núcleo, uno o más materiales o capas SEI, materiales aglutinantes, un material activo diferente al del núcleo, un recubrimiento de material conductor o cualquier otro material o recubrimiento.

En realizaciones preferidas, las nanoestructuras y uno o más materiales de sustrato se forman en un compuesto de ánodo de LIB. En ciertas realizaciones, la estructura de ánodo compuesta puede tener una o más propiedades que varían en diferentes regiones espaciales del compuesto. Por ejemplo, la porosidad, la composición o una o más características pueden variar en diferentes regiones espaciales de la estructura de ánodo compuesta.

En realizaciones preferidas, las nanoestructuras de heteroestructura se forman mediante ECD sobre el sustrato deseado. En determinadas realizaciones, al menos una parte de las nanoestructuras se forma a través de ECD y al menos una parte de las nanoestructuras se forma utilizando otro método, por ejemplo, recubrimiento, unión química, adsorción, adhesión del material aglutinante, litografía, atomización catódica, deposición química de vapor (CVD), evaporación, deposición sin electricidad u otros métodos disponibles en la técnica, como entenderán los expertos en la técnica. En un ejemplo de realización, las nanoestructuras discretas comprenden un primer material, M1, y al menos un segundo material, M2, en el que el primer material M1 se forma mediante ECD y el segundo material se forma mediante otro método que no es ECD. Preferiblemente, M1 es un material activo (p. ej., Si) y M2 puede incluir un material activo (p. ej., grafito o Sn) o un material activo que es menos activo o tiene una capacidad de litación menor que M1 (p. ej., M1 comprende Si y M2 comprende grafito). M2 puede incluir un material inactivo tal como un aglutinante (p. ej., carboximetilcelulosa (CMC), fluoruro de polivinilideno (PVDF) o ácido poliacrílico (PAA) o poli(acrilamida - co - dialildimetilamonio) (PAADAA)), o un material conductor inactivo (por ejemplo, Cu).

#### Materiales y estructuras de sustrato

Como se mencionó anteriormente, la presente invención incluye métodos para depositar directamente nanoestructuras que comprenden al menos un material activo de LIB sobre un sustrato mediante deposición electroquímica, así como composiciones, dispositivos y componentes relacionados con los mismos, y métodos y procesos para formar dichas composiciones, dispositivos, y componentes. Con los métodos de deposición electroquímica directa de la presente invención, los materiales activos LIB se pueden formar y depositar simultáneamente sobre el sustrato, por lo que nanoestructuras discretas que comprenden uno o más materiales activos LIB se cultivan mediante la reducción de materiales precursores directamente sobre la superficie del sustrato deseado durante el proceso de ECD. El material

activo se reduce directamente sobre el sustrato de manera que las nanoestructuras del material activo están en contacto físico directo con el sustrato. Las nanoestructuras discretas pueden incluir cualquiera de las características de la nanoestructura descritas en este documento. En realizaciones preferidas, las nanoestructuras discretas comprenden Si monocristalino. Preferiblemente, las nanoestructuras discretas incluyen nanohilos o nanopuntas de Si monocristalino.

El sustrato puede incluir cualquier material conductor. Por ejemplo, el sustrato puede comprender uno o más metales, cobre (Cu), carbono (C), grafito, níquel (Ni), acero, aluminio (Al), platino (Pt), oro (Au), estaño (Sn), titanio (Ti), zinc (Zn), litio (Li), materiales semiconductores inorgánicos, uno o más polímeros conductores; uno o más materiales aglutinantes tales como CMC, PVDF, PAA o PAADAA; u otros materiales conductores, así como cualquier composición, mezcla, compuesto intermetálico, aleación o combinación de los mismos. En ciertas realizaciones, el sustrato incluye múltiples materiales, por ejemplo, Cu y grafito, C no grafitico y grafito, Ni y grafito, acero y grafito, Al y grafito, Pt y grafito, Cu y C, Cu y Sn, C y Sn, múltiples formas de grafito, múltiples formas de C; Cu, C no grafitico y grafito; grafito y uno o más materiales aglutinantes, o cualquier composición, mezcla, aleación o combinación de los mismos.

El uno o más materiales de sustrato pueden incluir cualquier combinación de materiales, estructuras cristalinas, cristalinidad, morfología, forma y tamaño. El sustrato puede incluir uno o más de una lámina conductora, película, placa, lámina, malla, espuma, esponja; o polvo o una pluralidad de partículas/fibras/láminas/escamas/alambres que pueden empaquetarse, entretorse, adherirse o asociarse de otro modo entre sí; así como cualquier combinación de los mismos. En una clase general de realizaciones preferidas, el sustrato incluye al menos una estructura de sustrato poroso. En otra clase general de realizaciones preferidas, el sustrato incluye al menos una estructura de sustrato plana. Preferiblemente, el sustrato incluye al menos una estructura plana conductora o metálica. Por ejemplo, el sustrato puede incluir una o más películas, láminas, hoja, mallas, esponjas planas, una pluralidad de partículas, alambres o fibras formadas en una forma o estructura plana, u otras estructuras planas, o cualquier combinación de las mismas.

En una clase de realizaciones, un primer material activo se deposita electroquímicamente directamente sobre uno o más sustratos, comprendiendo el sustrato al menos una estructura colectora de corriente de LIB conductora y/o al menos un segundo material activo. Preferiblemente, el primer material activo comprende silicio. Preferiblemente, el primer material activo comprende nanoestructuras, por ejemplo, nanohilos. Cada uno de los colectores actuales y segundos materiales activos puede incluir cualquier material y estructura adecuados descritos en este documento, incluidos uno o más de una lámina, película, placa, hoja, malla, espuma, esponja; polvo o una pluralidad de partículas/fibras/láminas/escamas/alambres que pueden empaquetarse, entretorse, adherirse o asociarse de otro modo entre sí; o cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente, el uno o más sustratos incluyen un colector de corriente que comprende una o más estructuras de cobre y/o un segundo material activo que comprende una o más estructuras de grafito. En una realización, un primer material activo se deposita electroquímicamente directamente sobre al menos una estructura que comprende al menos un segundo material activo, en el que al menos una estructura que comprende el segundo material está asociada con al menos un colector de corriente. El primer material activo también se puede depositar directamente sobre el al menos un colector de corriente mediante deposición electroquímica. El colector de corriente y el segundo material activo se pueden combinar o asociar entre sí usando cualquier proceso adecuado conocido por los expertos en la materia. Por ejemplo, el o los materiales colectores de corriente conductora y el segundo (o más) material activo pueden unirse, mezclarse, apilarse, colocarse en capas, prensarse, entrelazarse, unirse químicamente, adsorberse, halarse o adherirse mecánicamente usando uno o más materiales aglutinantes adhesivos; o los materiales se pueden combinar utilizando técnicas de ablación, técnicas de deposición química tales como ECD o CVD, adsorción, atomización, recubrimiento, litografía, atomización catódica, inmersión, unión u otras técnicas. El colector de corriente y el segundo material activo se pueden combinar o asociar entre sí antes de la deposición electroquímica del primer material activo, durante el proceso de deposición electroquímica, después de que el primer material activo se deposite electroquímicamente sobre el sustrato deseado, o cualquier combinación de los mismos.

En realizaciones preferidas, un material activo de LIB se deposita electroquímicamente directamente sobre la superficie del sustrato. El material depositado electroquímicamente puede incluir un único material activo; una mezcla, composición o aleación que comprende múltiples materiales activos diferentes; uno o más materiales inactivos; una mezcla, composición o aleación que comprende múltiples materiales inactivos; o una mezcla, composición o aleación que comprende uno o más materiales activos y uno o más materiales inactivos. Adicional o alternativamente, uno o más materiales activos y/o uno o más materiales inactivos pueden formarse o depositarse sobre el sustrato a través de cualquier método conocido adecuado, por ejemplo, recubrimiento, unión química, adsorción, adhesión de material aglutinante, litografía, atomización catódica, deposición de vapor químico (CVD), u otros métodos, como entenderán los expertos en la materia. Los ejemplos de sustratos incluyen uno o más de los siguientes: hoja o placa de grafito, hoja o placa de grafito pulida, escamas o partículas de grafito, escamas o partículas de grafito y uno o más materiales aglutinantes tales como CMC, PVDF, PAA o PAADAA, escamas o partículas de grafito combinadas con uno o más materiales aglutinantes y recubiertas sobre hojas o placas de grafito, hoja de grafito recubierta de Cu, hoja de grafito recubierta de Cu recubierta con escamas o partículas de grafito, escamas o partículas de grafito combinadas con uno o más materiales aglutinantes y recubiertas sobre una hoja o placa de grafito recubierta de Cu, hoja o placa de grafito recubierta de Cu sometida a tratamiento con gas, malla o espuma de Cu porosa, alambres de Cu, fibras de Cu, alambres o fibras de Cu recubiertas de Ni, alambres de Cu estampados, alambres de Cu estampados recubiertos de

Ni, lámina de carbono, lámina de carbono tratada térmicamente, hoja o placa de Cu recubierta con escamas o partículas de grafito, escamas o partículas de grafito combinadas con uno o más materiales aglutinantes y recubiertas sobre una hoja o placa de Cu, escamas o partículas de grafito dispuestas entre o embolsadas por láminas de malla de Cu poroso, escamas o partículas de grafito combinadas con uno o más materiales aglutinantes y dispuestas entre o embolsadas por láminas de malla de Cu poroso, uno o más materiales aglutinantes tales como CMC, PVDF, PAA o PAADAA, y combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones, el sustrato puede tratarse con gas con uno o más gases reductores para permitir una mayor reducción de iones metálicos sobre la superficie del sustrato. En ciertas realizaciones, la superficie del sustrato puede tratarse térmicamente. Por ejemplo, el sustrato puede comprender carbono tratado térmicamente, en el que el tratamiento térmico crea características gráficas en la superficie de la estructura del sustrato de carbono.

En una clase general de realizaciones, el sustrato de ECD comprende carbono. El sustrato puede comprender una o más estructuras de carbono. Las estructuras de sustrato de carbono pueden comprender cualquier forma adecuada de carbono, incluyendo grafito, grafeno, grafito natural, grafito artificial, grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG), carbono activado, carbono de coque de petróleo, carbono de mesofase, carbono duro, carbono blando, negro de carbono, carbono poroso, fullerenos, carbono tratado térmicamente u otras formas de carbono, así como combinaciones de los mismos. Las estructuras de sustrato de carbono pueden comprender una película o lámina de carbono, láminas de carbono, papel de carbono, polvo de carbono, polvo de carbono poroso, fibras de carbono, partículas de carbono, microesferas de carbono, microesferas de mesocarbono (MCMB), nanotubos de carbono, nanopartículas de carbono, fibras de grafito, partículas de grafito o polvo, hoja de grafito u otras estructuras de carbono, así como combinaciones de los mismos.

En otra clase general de realizaciones, el sustrato de ECD comprende cobre. El sustrato puede comprender una o más estructuras de cobre. Por ejemplo, el sustrato puede incluir una o más películas, láminas, placas o láminas de cobre; malla, espuma o esponja de cobre; alambres de cobre, alambres de cobre entretejidos, partículas de cobre, escamas de cobre; una o más capas de cobre revestidas sobre otro material de sustrato, como una hoja de grafito, papel carbono o partículas de grafito; u otras estructuras de cobre, así como sus combinaciones.

En realizaciones preferidas, el sustrato comprende una o más estructuras colectoras de corriente conductora y/o una o más estructuras de material activo de LIB, en las que uno o más materiales de sustrato y las nanoestructuras discretas que comprenden al menos un material activo forman una estructura compuesta para usar en un ánodo de LIB. Por ejemplo, las nanoestructuras se pueden formar directamente sobre una estructura de colector de corriente para formar un colector de corriente de ánodo que comprende las nanoestructuras discretas de material activo. La estructura del colector de corriente del ánodo puede incluir un material activo (p. ej., grafito) y/o un material inactivo (p. ej., Cu).

En una clase general de realizaciones, las nanoestructuras que comprenden un primer material activo (p. ej., Si) se pueden formar directamente sobre una o más estructuras que comprenden un segundo material activo (p. ej., grafito), dando como resultado una estructura de material activo compuesto que comprende el primero y el segundo material activo. La estructura compuesta que comprende el primer y el segundo material activo se puede asociar con una estructura de colector de corriente, por ejemplo, un colector de corriente de Cu. Por ejemplo, la estructura compuesta que comprende el primer y el segundo material activo se puede asociar con el material colector de corriente después de la formación de la estructura compuesta. En otras realizaciones, la estructura del sustrato que comprende el segundo material activo se puede asociar con un sustrato colector de corriente antes de la formación de las nanoestructuras discretas sobre el mismo. En otras realizaciones, la estructura de sustrato que comprende el segundo material activo se puede asociar con un sustrato colector de corriente simultáneamente con la formación de las nanoestructuras discretas sobre el mismo. Por ejemplo, el segundo material activo y las nanoestructuras discretas que comprenden el primer material activo se pueden depositar conjuntamente sobre la estructura de sustrato del colector de corriente.

El uno o más sustratos pueden incluir un material activo de ánodo de LIB, un colector de corriente de ánodo de LIB, o tanto un material activo como un colector de corriente. Tras la ECD de nanoestructuras de material activo de LIB sobre el material activo del ánodo de LIB y/o la estructura o estructuras del sustrato del colector de corriente, el material compuesto resultante se incluye preferiblemente como un componente de ánodo en una LIB. En realizaciones preferidas, el material activo se deposita electroquímicamente sobre uno o más sustratos que incluyen colectores de corriente de LIB y/o materiales activos de ánodo adicionales. El colector de corriente puede ser de cobre, una placa de cobre, una malla de cobre, una esponja de cobre, carbono o papel carbono. Los materiales activos pueden incluir grafito, incluidas partículas de grafito o polvo de grafito. En una clase de realizaciones preferidas, el sustrato incluye un colector de corriente de LIB que incluye carbono, cobre o una combinación de los mismos. El sustrato puede incluir materiales de cobre tales como una placa, malla o esponja de cobre. Adicional o alternativamente, el sustrato puede incluir materiales basados en carbono tales como papel carbono o grafito, incluyendo polvo de grafito o una pluralidad de partículas de grafito. El sustrato también puede incluir una combinación de materiales tales como cobre y carbono, cobre y grafito o grafito y carbono no gráfico. Por ejemplo, el cobre se deposita electroquímicamente sobre partículas de grafito para formar un material de ánodo de LIB compuesto de silicio y grafito. En otra clase de realizaciones preferidas, el sustrato incluye materiales activos de LIB que incluyen grafito, preferiblemente una pluralidad de partículas de grafito, más preferiblemente polvo fino o escamas de grafito.

- En una clase preferida de realizaciones, uno o más materiales activos, preferiblemente uno o más materiales activos que comprenden silicio, se depositan electroquímicamente sobre una o más estructuras conductoras de colectores de corriente que pueden usarse como colectores de corriente en un ánodo de LIB. Preferiblemente, el colector de corriente comprende una o más estructuras de cobre, por ejemplo, una lámina, película, placa, hoja, malla, espuma, esponja de cobre; polvo o una pluralidad de partículas/fibras/láminas/escamas/alambres que pueden empaquetarse, entretorse, adherirse o asociarse de otro modo entre sí; o cualquier combinación de los mismos. En realizaciones preferidas, el silicio se deposita electroquímicamente directamente sobre un colector de corriente de cobre, y el material compuesto de Cu - Si puede formar un material de ánodo de LIB, en el que el cobre es un colector de corriente conductor y el silicio es un material activo para litación y deslitación durante ciclos de carga y descarga de LIB.
- En otra clase preferida de realizaciones, un primer material activo se deposita electroquímicamente directamente sobre al menos un segundo material activo para formar un material activo compuesto que comprende los materiales activos primero y segundo, en el que la estructura del material activo compuesto es adecuada para su uso como material activo del ánodo de LIB. En realizaciones preferidas, un primer material activo que comprende silicio se deposita electroquímicamente directamente sobre al menos un segundo material activo, en el que el segundo material activo comprende una o más estructuras de grafito para formar un material de ánodo de LIB compuesto de silicio - grafito. La una o más estructuras de grafito pueden incluir una o más de una lámina, película, placa, hoja, polvo, partículas o fibras de grafito; lámina, película, placa, malla, espuma, esponja; polvo o una pluralidad de partículas/fibras/láminas/escamas que se pueden empaquetar, entretorse, adherir o asociar de otro modo entre sí; o cualquier combinación de los mismos.
- En una clase general de realizaciones, las nanoestructuras de silicio, por ejemplo, los nanohilos de Si, se forman mediante deposición electroquímica directa sobre una pluralidad de partículas de grafito, preferiblemente micropartículas de grafito. Las partículas de grafito que comprenden nanopartículas de silicio depositadas sobre ellas se combinan para formar un material activo de ánodo compuesto de silicio - grafito tridimensional poroso. En otra clase general de realizaciones, las nanoestructuras de silicio, los nanohilos de Si, se forman mediante deposición electroquímica directa sobre una pluralidad de colectores de corriente individuales distintos. Por ejemplo, los colectores de corriente pueden incluir una pluralidad de láminas de carbono y/o cobre, preferiblemente láminas porosas que comprenden cobre, tales como láminas de malla o láminas de esponja. La pluralidad de colectores de corriente se puede combinar para formar un componente de LIB, preferiblemente un colector de corriente y un componente de ánodo compuesto de material activo. La pluralidad de colectores de corriente se puede combinar de cualquier manera adecuada para formar el componente, y la configuración de los colectores de corriente se puede adaptar para cumplir con los requisitos estructurales de cualquier sistema de batería en particular, como entenderán los expertos en la materia. En una clase de ejemplo de realizaciones, el componente de LIB comprende una pila de múltiples láminas que comprenden el compuesto de material conductor y material activo. Preferiblemente, una o más de las láminas de la pila son porosas, por ejemplo, mallas conductoras o láminas de esponja que tienen el material activo depositado sobre ellas. Una o más de las láminas de la pila pueden ser no porosas o menos porosas que otras láminas. Por ejemplo, las láminas pueden tener una porosidad creciente al aumentar la distancia desde una lámina colectora de corriente del ánodo inferior.
- En realizaciones preferidas, el sustrato comprende al menos una estructura de grafito, por ejemplo, una o más estructuras de lámina, película o hoja de grafito; polvo, escamas o partículas de grafito; polvo/escamas/partículas de grafito empaquetado, polvo/escamas/partículas de grafito entrelazadas, polvo/escamas/partículas de grafito adheridas con uno o más materiales aglutinantes (p. ej., CMC, PVDF, PAA o PAADAA), otras estructuras de grafito o cualquier combinación de las mismas. La una o más de las estructuras de grafito pueden incluir grafito natural, grafito sintético, MCMB, HOPG, polvo de grafito, grafito poroso, película de grafito poroso o fieltro de grafito, carbono tratado térmicamente con una superficie de grafito u otras formas de grafito. Preferiblemente, la una o más estructuras de grafito incluyen una superficie de grafito natural. En determinadas realizaciones, se puede formar una capa de grafito sobre uno o más materiales, por ejemplo, carbono no grafito. En realizaciones preferidas, el sustrato incluye hoja de grafito o grafito sintético (p. ej., polvo de grafito sintético) recubierto sobre hoja de grafito.
- En realizaciones de la presente invención que incluyen una película de grafito o una estructura de sustrato de hoja, el sustrato de película u hoja de grafito se puede usar como un material activo de ánodo de LIB, un colector de corriente de ánodo de LIB, o tanto un material activo como un colector de corriente. El sustrato de hoja o película de grafito se puede apilar, adherir o combinar de otro modo con otra estructura de colector de corriente, por ejemplo, una estructura de hoja o película de Cu. En realizaciones de la presente invención, el sustrato de hoja o película de grafito, o una porción o una o más capas del mismo, se puede retirar de la estructura compuesta formada a través de uno o más procesos de ECD de la presente invención. Esto permite la minimización del espesor de la capa de grafito mientras permite que el material activo depositado electroquímicamente permanezca intacto. El sustrato de hoja de grafito, o porciones o una o más capas del mismo, se puede eliminar utilizando métodos disponibles en la técnica, por ejemplo, pelado, frotado, grabado, raspado, disolución o aplicación de fuerza de corte a la hoja de grafito. En realizaciones preferidas, el sustrato de hoja o película de grafito tiene un grosor de 1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 1  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ , o de 1  $\mu\text{m}$  a 25  $\mu\text{m}$ .
- En una clase preferida de realizaciones, el sustrato de ECD comprende polvo de grafito que incluye una pluralidad de partículas o escamas de grafito. Las partículas de grafito tienen preferiblemente un tamaño promedio de 1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$  o preferiblemente 5  $\mu\text{m}$  a 30  $\mu\text{m}$ .

El polvo de grafito o el compuesto de polvo de grafito - aglutinante se puede recubrir, formar o asociar de otro modo con otra estructura de sustrato (p. ej., hoja de grafito, película de Cu, malla de Cu, esponja de Cu). El polvo de grafito o el compuesto en polvo aglutinante se puede asociar a un sustrato poroso. Por ejemplo, el polvo de grafito se puede empaquetar en un bolsillo formado en o sobre la estructura del sustrato. En otra realización, el grafito se dispone entre dos o más estructuras, en las que al menos una de las estructuras es porosa o permeable para permitir que el material activo la atraviese y se deposite sobre el polvo de grafito durante el proceso de ECD.

El polvo de grafito o el compuesto en polvo de grafito aglutinante se puede formar en una capa y, opcionalmente, recubrir sobre otra estructura de sustrato/armazón. Preferiblemente, la capa de aglomerante de grafito tiene un espesor de 1  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$  o 1  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente, la capa de polvo de grafito o la capa de polvo aglutinante es una capa porosa. Preferiblemente, la capa aglutinante de grafito tiene una porosidad del 10% al 70%. La capa de polvo de grafito o polvo aglutinante puede tener una porosidad o concentración variada en diferentes regiones espaciales de la capa. Por ejemplo, la capa de polvo de grafito puede tener una porosidad más baja en la región interna de la capa y una porosidad más alta cerca de una o más superficies externas de la capa. Cuando se recubre un electrodo, un colector de corriente u otra estructura, la capa de polvo de grafito puede tener una porosidad más baja cerca de la interfaz y una porosidad creciente a medida que aumenta la distancia desde la interfaz entre la capa de polvo de grafito y la estructura. Alternativamente, la porosidad puede ser mayor en la interfase y disminuir al aumentar la distancia desde la interfase. Otras características de la capa de grafito también se pueden variar en las regiones espaciales de la capa de polvo de grafito, incluido el tamaño de las partículas de grafito, la concentración de partículas de grafito o la concentración de aglutinante. Por ejemplo, la concentración de aglutinante puede ser mayor cerca de una interfaz entre la capa de polvo de grafito y otra estructura, y la capa de polvo de grafito puede tener una concentración de aglutinante decreciente a medida que aumenta la distancia desde la interfaz.

En un ejemplo de realización, el sustrato comprende una hoja de grafito tal como la hoja de grafito desnuda representada en las FIGS. 4A - 4D, que muestra imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la superficie de la hoja de grafito con aumentos de 300X, 1000X, 1500X y 3000X, respectivamente. El sustrato de hoja de grafito se puede utilizar como sustrato para las nanoestructuras de material activo y/o como estructura colectora de corriente de LIB. En otras realizaciones, la hoja de grafito es un colector de corriente y un sustrato/armazón para la deposición de uno o más materiales de sustrato de ECD (p. ej., polvo de grafito o Cu).

En una clase general de realizaciones, las nanoestructuras de material activo de LIB (p. ej., nanohilos de Si u otras nanoestructuras) se forman directamente sobre un sustrato de hoja de grafito de acuerdo con uno o más métodos de ECD directas de la presente invención.

Las FIGS. 5A - 5C muestran fotografías de varias estructuras compuestas de ánodo de LIB, cada una de las cuales comprende un sustrato colector de corriente de hoja de grafito 215 y nanoestructuras discretas de Si formadas directamente sobre la hoja de grafito de acuerdo con varios métodos de ECD de la presente invención. Como puede verse en las Figs. 5A - 5C, la parte inferior 538 de la hoja de grafito 515 se sometió a un proceso de ECD de acuerdo con una realización de la presente invención, lo que resultó tras la formación de al menos una capa 540 que comprende nanoestructuras discretas de Si formadas directamente sobre el sustrato de hoja de grafito 515. Aunque las FIGS. 5A - 5C representan la capa 540 que comprende nanoestructuras discretas de material activo formadas solo en la parte inferior 538 del sustrato de hoja de grafito 515, la capa 540 se puede formar sobre toda la superficie o cualquier parte seleccionada de la superficie del sustrato. Este concepto general se aplica a cada una de las realizaciones de la presente invención descritas en este documento, por ejemplo, las realizaciones que se muestran en las FIGS. 5A - 5C, 23, 26A - 26B, 27A - 27B, 38, 39 y 40. Como puede verse en las imágenes de SEM de las FIGS. 6 - 22, se forman nanoestructuras discretas de material activo de Si sobre el sustrato de hoja de grafito. Como se explica con más detalle a continuación, los parámetros del proceso de ECD afectarán las características del material depositado electroquímicamente. Los procesos de ECD correspondientes a los ejemplos de realizaciones de las FIGS. 6 - 22 se describen con mayor detalle a continuación. En realizaciones preferidas, la estructura de ánodo de LIB compuesta comprende nanoestructuras de Si alargadas formadas a través de ECD directamente sobre el sustrato. Por ejemplo, como se muestra en los ejemplos de realizaciones representadas en las FIGS. 6A, 6B, 8A - 12C y 14A - 14C, los nanohilos de Si 520 se pueden depositar sobre el sustrato de acuerdo con varios métodos de ECD directas de la presente invención. También se incluyen nanoestructuras de material activo adicionales en los métodos y composiciones de la presente invención, incluidas las diversas nanoestructuras de material activo descritas en el presente documento. Las nanoestructuras discretas de material activo incluyen preferiblemente Si cristalino, por ejemplo, nanohilos de Si cristalino. Sin embargo, las nanoestructuras de material activo que comprenden formas adicionales de Si también se incluyen en la presente invención. Por ejemplo, las nanoestructuras de material activo pueden incluir estructuras de Si amorfas, estructuras de Si policristalino, estructuras de Si tanto amorfas como policristalinas, o nanoestructuras que comprenden una combinación de Si cristalino y Si amorfo y/o policristalino.

En otra clase general de realizaciones, las nanoestructuras de material activo de LIB (p. ej., nanohilos de Si u otras nanoestructuras) se forman directamente sobre un primer sustrato que comprende polvo de grafito o una pluralidad de partículas de grafito, de acuerdo con uno o más métodos de ECD directas de la presente invención. El sustrato de ECD que comprende polvo de grafito, o una pluralidad de partículas de grafito, se puede recubrir o asociar de otro modo con un segundo sustrato o estructura de andamio, tal como una estructura de hoja de grafito, una película de Cu o una estructura de malla, o una combinación de los mismos. Preferiblemente, el sustrato de ECD comprende polvo de grafito que incluye una pluralidad de partículas de grafito, escamas de grafito, partículas de grafito



redondeadas o partículas de grafito esféricas. Las nanoestructuras discretas que comprenden al menos un material activo pueden depositarse electroquímicamente sobre las partículas de grafito para formar una estructura compuesta de material activo de ánodo de LIB.

En ciertas realizaciones, las partículas de grafito no se unen durante el proceso de ECD. En otras realizaciones, el sustrato de polvo de grafito incluye múltiples grupos de partículas de grafito unidas entre sí, en las que uno o más de los grupos de partículas de grafito forman grupos discretos de partículas de grafito, es decir, los grupos se separan físicamente de otro durante el proceso de ECD. En ciertas realizaciones, las partículas de grafito se proporcionan en otra estructura de sustrato, tal como una placa, película o lámina conductora. Por ejemplo, el primer material de sustrato que comprende partículas de grafito individuales o grupos discretos de partículas de grafito se puede proporcionar en un segundo sustrato (por ejemplo, una hoja de grafito, una película de Cu o un sustrato/armazón de Cu poroso), por lo que las partículas de grafito discretas o los grupos discretos de partículas de grafito forman protuberancias discretas o características superficiales en la superficie de la segunda estructura de sustrato. Las protuberancias discretas o las características de la superficie están separadas espacialmente entre sí de manera que, en conjunto, la pluralidad de características discretas de la superficie (cada una de las cuales comprende al menos una partícula de grafito) proporcionan rugosidad en la superficie del segundo sustrato.

En ciertas realizaciones de la presente invención, las partículas de grafito del sustrato de polvo de grafito pueden asociarse físicamente entre sí (p. ej., unirse o adherirse). Las partículas de grafito se pueden asociar físicamente entre sí antes, después o durante el proceso de ECD. En realizaciones preferidas, las partículas de grafito se unen entre sí usando uno o más materiales aglutinantes adhesivos para formar una estructura compuesta de polvo de grafito y aglutinante. Preferiblemente, el aglutinante incluye carboximetilcelulosa (CMC), fluoruro de polivinilideno (PVDF), poli(acrilamida - co - dialildimetilamonio) (PAADAA) o ácido poliacrílico (PAA). El polvo/partículas de grafito se puede combinar con uno o más materiales aglutinantes y recubrir sobre una estructura de armazón o sustrato, tal como una estructura de material conductor plano, una estructura de hoja de grafito, una estructura de película de Cu, una estructura de malla o esponja de Cu, o una combinación de los mismos. El aglutinante y el polvo de grafito se pueden depositar sobre el armazón/sustrato usando cualquier método de recubrimiento o deposición adecuado, incluidos los métodos de recubrimiento en suspensión de baterías disponibles en la técnica, incluidos los descritos en la solicitud de patente de Estados Unidos serial n.º 12/783243, cuya totalidad se incorpora en el presente documento como referencia. Preferiblemente, el armazón/sustrato plano comprende una capa porosa que comprende el sustrato de ECD de polvo de grafito, un material compuesto de polvo de grafito - aglutinante, un material compuesto que comprende el polvo de grafito que tiene las nanoestructuras de material activo formadas sobre él, o un material compuesto que comprende el aglutinante y el polvo de grafito que tiene las nanoestructuras discretas formadas sobre el mismo. En una clase de realizaciones, el polvo de grafito se puede depositar en el armazón/sustrato antes del proceso de ECD, por lo que el armazón/sustrato plano y el polvo de grafito forman una estructura de sustrato compuesta sobre la que se depositan las nanoestructuras mediante ECD directa. Las nanoestructuras discretas de material activo se pueden depositar directamente a través de ECD sobre las partículas de grafito o sobre las partículas de grafito y el armazón/sustrato plano. En otras realizaciones, las nanoestructuras discretas de material activo se depositan sobre el polvo/partículas de grafito para formar un compuesto de material activo, y el polvo/partículas de grafito que comprenden las nanoestructuras se pueden unir y recubrir posteriormente sobre el armazón/sustrato plano, por ejemplo, utilizando uno o más materiales aglutinantes adhesivos. Como entenderán los expertos en la materia, el material compuesto se puede recubrir sobre el armazón/sustrato usando métodos convencionales para recubrir un material compuesto de suspensión de batería sobre un sustrato.

Como puede verse en la FIG. 23, la capa porosa 2340 se forma en la parte inferior 2338 del sustrato de hoja de grafito 2315. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, la capa 2340 se puede formar sobre toda la superficie o una porción seleccionada de la hoja de grafito 2315a. Las FIGS. 24A - 24C incluyen imágenes de SEM de la capa porosa 2340 con aumentos de 500X, 2000X y 5000X, respectivamente. En las FIGS. 24A - 24C, la capa porosa 2340 se muestra antes del proceso de ECD directa, es decir, antes de que se formen las nanoestructuras discretas de material activo en las partículas de grafito 2415b. Las FIGS. 25A - 25D incluyen imágenes de SEM de una capa porosa 2340 que comprende partículas de grafito 2515b después de ECD directa de nanoestructuras de material activo de Si 2520 sobre las partículas de grafito 2515b. Como puede verse en las imágenes de las FIGS. 25A - 25D, se forman nanohilos de Si discretos 2520 directamente sobre las partículas de grafito 2515b mediante ECD directa de acuerdo con los métodos de la presente invención. Las nanoestructuras discretas de material activo incluyen preferiblemente Si cristalino, por ejemplo, nanohilos de Si cristalino. Sin embargo, las nanoestructuras de material activo que comprenden formas adicionales de Si también se incluyen en la presente invención. Por ejemplo, las nanoestructuras de material activo pueden incluir estructuras de Si amorfas, estructuras de Si policristalino, estructuras de Si tanto amorfas como policristalinas, o nanoestructuras que comprenden una combinación de Si cristalino y Si amorfo y/o policristalino.

En un ejemplo de realización, se forma una capa porosa que comprende polvo/partículas de grafito y un material aglutinante adhesivo sobre una estructura de sustrato/armazón de hoja de grafito, y se forman nanoestructuras discretas de Si sobre las partículas de grafito de acuerdo con uno o más métodos de ECD directa de la presente invención. El proceso de ECD de este ejemplo de realización se describe con más detalle a continuación. El material de sustrato de polvo de grafito 2315b se recubre sobre una estructura de sustrato de hoja de grafito 2315a para crear un sustrato compuesto de hoja de grafito - polvo de grafito para ECD de una o más nanoestructuras de material activo sobre el mismo. El polvo de grafito se puede recubrir directamente sobre la hoja de grafito. En ciertas realizaciones,

el polvo de grafito se puede recubrir sobre la hoja de grafito u otra estructura de sustrato sin el uso de un material aglutinante. En realizaciones preferidas, la hoja de grafito se combina con al menos un material aglutinante (preferiblemente CMC) y se recubre sobre la hoja de grafito usando técnicas convencionales de recubrimiento de suspensión de LIB. La FIG. 23 muestra una fotografía de una estructura de ánodo compuesto 2350 que comprende un colector de corriente de hoja de grafito 2315a y una capa porosa 2340 formada sobre el mismo, antes de la deposición de Si. Después del proceso de ECD en el que se forman nanoestructuras de Si sobre el polvo de grafito, la capa porosa 2340 comprende polvo de grafito, un material aglutinante de CMC y nanoestructuras de Si discretas formadas sobre el polvo de grafito. Como puede verse en la FIG. 23, la capa porosa 2340 se forma sobre la hoja de grafito 2315a en la parte inferior 2338, que se sometió al proceso de ECD. Las FIGS. 24A - 24C incluyen imágenes de SEM de la capa porosa 2340 con aumentos de 500X, 2000X y 5000X, respectivamente. En las FIG. 24A - 24C, la capa porosa 2340 se muestra antes del proceso de ECD directa, es decir, antes de que se formen las nanoestructuras discretas de material activo en las partículas de grafito 2415b. Las FIGS. 25A - 25D incluyen imágenes de SEM de una capa porosa 2340 que comprende partículas de grafito 2515b después de ECD directa de nanoestructuras de material activo de Si 2520 sobre las partículas de grafito 2515b. Como puede verse en las imágenes de las FIGS. 25A - 25D, se forman nanohilos de Si discretos 2520 directamente sobre las partículas de grafito 2515b mediante ECD directa de acuerdo con los métodos de la presente invención. Los procesos de ECD de la presente invención se describen con más detalle a continuación. Tras la formación de un ánodo de LIB, la hoja de grafito 2515a y el recubrimiento de polvo de grafito 2515b se pueden usar como materiales colectores de corriente en una LIB, y las nanoestructuras de Si se pueden usar como materiales activos en una LIB. La hoja de grafito también puede contribuir al material activo de la LIB.

En otra clase de realizaciones, el sustrato de ECD incluye polvo de grafito que está físicamente asociado con una estructura de sustrato/armazón de Cu, y se forman nanoestructuras discretas de Si sobre las partículas de grafito de acuerdo con uno o más métodos de ECD directa de la presente invención. Preferiblemente, la estructura de sustrato de Cu incluye una estructura de Cu porosa tal como una película de Cu porosa o una estructura de malla o esponja de Cu. Preferiblemente, la estructura de sustrato de Cu, por ejemplo, una estructura plana de Cu, es tanto una estructura colectora de corriente de LIB como un electrodo de trabajo de la celda electroquímica utilizada en el proceso de ECD. Las partículas de grafito pueden depositarse sobre una o más superficies de la estructura de Cu, depositarse dentro de los poros de la estructura porosa de Cu, disponerse en un bolsillo formado por el sustrato de Cu, disponerse entre dos o más lados de una estructura de sustrato de Cu plegada, disponerse o intercalarse entre múltiples estructuras de sustrato de Cu, o cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente, el sustrato de Cu poroso (p. ej., malla o esponja de Cu poroso) tiene una porosidad de 10 - 80 %, 10 - 50 % o 10 - 30 %, preferiblemente 30 % o 30 %. Como se describió anteriormente, las partículas de grafito pueden depositarse con o sin un material aglutinante, y el polvo de grafito puede disponerse para proporcionar protuberancias o características superficiales en una o más superficies del sustrato de Cu.

En un ejemplo de realización, como se muestra en las FIGS. 26A - 27B, el sustrato de ECD incluye polvo de grafito 2615b, 2715b. El polvo de grafito se asocia físicamente con la estructura de sustrato/armazón de Cu poroso 2615a, 2715a, formando un recubrimiento de polvo de grafito en al menos una superficie de la estructura de Cu, y se forman nanoestructuras de Si discretas en las partículas de grafito de acuerdo con uno o más métodos de ECD directa de la presente invención. En este ejemplo, el polvo de grafito se depositó sin material aglutinante, aunque se pueden incluir uno o más materiales aglutinantes para adherir las partículas de grafito entre sí o al sustrato de Cu. Un ejemplo de estructura de sustrato/armazón de Cu poroso se muestra la imagen de microscopio óptico de la FIG. 28 que muestra el material de Cu poroso antes de la adición de grafito u otros materiales. Las FIGS. 26A - 27B incluyen fotografías de la estructura compuesta de ánodo de LIB resultante 2650, 2750 que comprende un colector de corriente de Cu poroso, un material activo de polvo de grafito y nanoestructuras de material activo de Si en las partículas de polvo de grafito. Las FIGS. 30A - 30D y 31A - 31D muestran fotografías de SEM de nanoestructuras de material activo de Si 3020, 3120 depositadas directamente sobre las partículas de grafito dispuestas dentro del armazón de sustrato de Cu poroso. Durante el proceso de ECD directa de este ejemplo de realización, el sustrato de polvo de grafito se colocó entre dos superficies de una estructura de electrodo de malla de cobre porosa. Las FIGS 30A - 30D muestran las partículas de grafito recubiertas de Si que estaban dispuestas en el medio del material compuesto, mientras que las FIGS. 31A - 31D muestran las partículas de grafito recubiertas de Si que estaban dispuestas hacia la superficie exterior del material compuesto (es decir, más cerca del armazón de sustrato de Cu poroso). Se logró una deposición más pesada de Si sobre las partículas de grafito en la región exterior del material compuesto, como se muestra en las FIGS. 31A - 31D. Como puede verse en las Figs. 29 y 32A - 32D, las nanoestructuras de material activo de LIB 3220 que comprenden Si se depositaron electroquímicamente directamente sobre la estructura de grafito poroso de acuerdo con uno o más métodos de ECD de la presente invención. El proceso de ECD de este ejemplo de realización se describe con más detalle a continuación.

En otra realización más, como se muestra en la FIG. 33, un material de sustrato de Cu 3315b se recubre sobre una estructura de sustrato de hoja de grafito 3315a para crear un sustrato compuesto de hoja de grafito - Cu para ECD de una o más nanoestructuras de material activo sobre el mismo. El Cu se puede recubrir directamente sobre la hoja de grafito utilizando técnicas convencionales de recubrimiento de metales tales como ECD o evaporación. La FIG. 33 muestra el sustrato de hoja de grafito revestido con Cu antes de la deposición de Si, y las FIGS. 34 y 35 muestran dos muestras diferentes de sustratos similares al sustrato que se muestra en la FIG. 33, con nanoestructuras de Si formadas sobre el mismo usando uno o más procesos de ECD de la presente invención. Tras la formación de un

ánodo de LIB, la hoja de grafito 3315a y el recubrimiento de Cu 3315b se pueden usar como materiales colectores de corriente en una LIB, y las nanoestructuras de Si se pueden usar como materiales activos en una LIB. La hoja de grafito también puede contribuir al material activo de la LIB. Las FIGS. 36A - 36C muestran fotografías de SEM del Cu revestido con Si de la estructura que se muestra en la FIG. 34 y las FIGS. 37A - 37C muestran fotografías de SEM del Cu revestido con Si de la estructura mostrada en la FIG. 35. El proceso de ECD de esta ejemplo de realización se describe con más detalle a continuación.

#### Sustratos de múltiples materiales o múltiples estructuras

En una clase general de realizaciones preferidas de la presente invención, un ánodo de LIB comprende un sustrato múltiples componentes o múltiples materiales que tiene nanoestructuras de material activo de alta capacidad, por ejemplo, nanoestructuras de Si, formadas en uno o más de los múltiples componentes del sustrato y/o materiales

En una clase de realizaciones, los materiales activos de LIB se depositan electroquímicamente sobre un primer sustrato, en el que el primer sustrato está asociado físicamente con un segundo sustrato, en el que el primer sustrato y el segundo sustrato comprenden uno o más materiales, formas, tamaños, morfologías u otras características diferentes. Las nanoestructuras pueden depositarse electroquímicamente sobre el primer sustrato antes de que los sustratos primero y segundo se asocien físicamente entre sí, así como después o simultáneamente. Se puede formar un componente de ánodo de LIB, en el que el componente de ánodo comprende el segundo sustrato, el primer sustrato y las nanoestructuras de material activo formadas en el primer sustrato.

En otra clase de realizaciones, los materiales activos de LIB se depositan electroquímicamente sobre un sustrato, en el que el sustrato comprende un primer componente de sustrato y un segundo componente de sustrato, en el que el primer y segundo componentes comprenden uno o más materiales, formas, tamaños, morfologías, u otras características diferentes. Las nanoestructuras de material activo pueden depositarse electroquímicamente sobre el primer material solamente, sobre el segundo material solamente, o sobre el primero y el segundo material. Se puede formar un componente de ánodo de LIB, en el que el componente de ánodo comprende el sustrato compuesto y las nanoestructuras de material activo formadas sobre el mismo.

En otra clase de realizaciones, las nanoestructuras de material activo se depositan electroquímicamente sobre una pluralidad de sustratos o una pluralidad de capas de sustrato para formar una estructura compuesta de ánodo de LIB tridimensional. La pluralidad de sustratos, o la pluralidad de capas de sustrato, y las nanoestructuras de material activo depositadas electroquímicamente sobre ellas se combinan para formar una estructura de ánodo de LIB tridimensional que incluye una mezcla de los sustratos y las nanoestructuras de material activo en la mayor parte del espesor del ánodo de LIB, t. Los sustratos pueden depositarse electroquímicamente sobre los sustratos antes de que se combinen la pluralidad de sustratos, así como después o simultáneamente. Solo a modo de ejemplo, la pluralidad de sustratos puede incluir una pluralidad de sustratos de partículas, una pluralidad de sustratos de fibra, una pluralidad de sustratos en escamas, una pluralidad de capas planas de sustrato, al menos una capa plana de sustrato y una pluralidad de partículas, partículas de grafito, una o más capas de hoja de grafito, una o más capas de película de Cu, una o más estructuras porosas de Cu, una o más láminas u hojas de carbono, o una combinación de las mismas. Como se muestra en el ejemplo de realización de la FIG. 38A, los sustratos incluyen una pluralidad de partículas 3815b que tienen nanoestructuras de material activo 3820 formadas sobre ellas. Preferiblemente, las partículas comprenden partículas de grafito. La estructura del ánodo puede tener una porosidad que disminuye desde la parte superior 3850a hasta la parte inferior 3850b de la estructura del ánodo, lo que permite un flujo uniforme del electrolito de LIB en todo el espesor, t, de la estructura del ánodo de LIB. Por ejemplo, el tamaño de las partículas de grafito 3815b puede disminuir desde la parte superior 3850a hasta la parte inferior 3850b de la estructura del ánodo, y/o las partículas 3815b pueden empaquetarse más estrechamente hacia la parte inferior 3850b de la estructura del ánodo. Como se muestra en el ejemplo de realización de la FIG. 38B, la estructura de ánodo compuesta de LIB comprende una pluralidad de capas de sustrato 3815a que tienen nanoestructuras de material activo 3820 depositadas electroquímicamente en una o más superficies de cada capa. La capa de sustrato inferior puede ser una película conductora sólida o una estructura porosa. Preferiblemente, las capas de sustrato superiores 3815a comprenden cada una, una capa de sustrato porosa. En una realización, la porosidad de las capas 3815a disminuye desde la parte superior 3850a de la estructura del ánodo hasta la parte inferior 3850b de la estructura del ánodo, es decir, cada una de las capas superiores es más porosa que las capas del sustrato subyacente. Como se muestra en la FIG. 38C, la estructura de ánodo compuesta de LIB comprende al menos una pluralidad de capas de sustratos de partículas de grafito 3815b dispuestas entre las capas de sustrato 3815, en la que cada una de las partículas 3815b y las capas 3815a comprenden nanoestructuras de material activo formadas sobre ellas. Una o más de las capas 3815a pueden comprender una estructura porosa. La porosidad del material compuesto puede disminuir desde la parte superior 3850a hasta la parte inferior 3850b de la estructura del ánodo.

En realizaciones preferidas, el sustrato de ECD tiene un espesor total de 500  $\mu\text{m}$  o menos, 300  $\mu\text{m}$  o menos, preferiblemente 100  $\mu\text{m}$  o menos o menos de 100  $\mu\text{m}$ . Lo más preferiblemente, el sustrato tiene un espesor de 5 - 300  $\mu\text{m}$ , lo más preferiblemente de 5 - 100  $\mu\text{m}$ . En realizaciones preferidas, las nanoestructuras de sustrato y material activo formadas sobre el mismo comprenden una estructura de ánodo de LIB compuesta. Preferiblemente, la estructura de ánodo de LIB compuesta es lo suficientemente delgada como para permitir una formación fácil y adecuada en un dispositivo de LIB, por ejemplo, una estructura de celda de LIB cilíndrica. Lo más preferiblemente, la

estructura de ánodo de LIB compuesta, que incluye el sustrato y las nanoestructuras de material activo formadas directamente sobre él, tiene un espesor total de 100 µm o menos, preferiblemente menos de 100 µm.

#### Modificación de la superficie del sustrato y características de la superficie

La superficie del sustrato puede incluir una o más modificaciones superficiales para permitir el control sobre la deposición de uno o más materiales durante el proceso de ECD, así como el control sobre las características resultantes de las nanoestructuras depositadas electroquímicamente que comprenden al menos un material activo de LIB. La modificación de la superficie del sustrato de ECD puede lograrse mediante la modificación de una o más características físicas o químicas de la superficie del sustrato, por ejemplo, la estructura física o la composición química de la superficie del sustrato. Las características físicas o químicas de la superficie del sustrato pueden modificarse mediante una o más técnicas mecánica, química, eléctrica o de modificación de la superficie basada en la temperatura, así como técnicas de modificación de la superficie adicionales disponibles en la técnica. La modificación de la superficie del sustrato se puede lograr mediante grabado (p. ej., grabado químico, mecánico, láser o micrograbado), raspado, esmerilado, rugosidad, ablación con láser, tratamiento térmico, recocido, tratamiento químico (p. ej., tratamiento con ácido, tratamiento con gas, tratamiento con gas espumante, aleación o dopaje), deposición de uno o más materiales sobre la superficie del sustrato (p. ej., mediante recubrimiento, unión química, adsorción, adhesión del material aglutinante, litografía, atomización catódica, ECD o CVD, evaporación o deposición sin electricidad), u otras técnicas de modificación disponibles en la técnica, así como combinaciones de las mismas. En realizaciones preferidas, la superficie del sustrato se modifica para crear regiones espaciales discretas en la superficie del sustrato que tienen una o más características distintivas en comparación con otras regiones del sustrato. Preferiblemente, las regiones discretas provocan una diferencia en la carga superficial en las regiones en comparación con otras regiones del sustrato, por ejemplo, una carga opuesta, una carga aumentada o una carga reducida.

En una clase general de realizaciones, se pueden formar una o más características superficiales discretas, por ejemplo, protuberancias, en la superficie del sustrato para permitir una superficie de sustrato rugosa que tenga energía de activación aumentada en las protuberancias discretas u otras características superficiales discretas. En un aspecto de la presente invención, las protuberancias en la superficie del sustrato aumentan el flujo de electrones a través del sustrato en la ubicación de las protuberancias en comparación con ubicaciones cercanas en la superficie del sustrato. En realizaciones preferidas, el contraelectrodo incluye una estructura uniforme o sustancialmente uniforme, por lo que las protuberancias u otras características superficiales tienen una distancia menor al contraelectrodo en comparación con ubicaciones cercanas en el sustrato que no incluyen una protuberancia superficial. Por lo tanto, las características o protuberancias de la superficie del sustrato pueden proporcionar sitios activos discretos y localizados para la ECD directa de nanoestructuras de material activo discretas en el sustrato. Agregar más información para dar cuenta de los mecanismos en funcionamiento en el presente documento. Como entenderán los expertos en la materia, el tamaño, la forma, la morfología, el patrón y otras características de las regiones superficiales del sustrato discreto y las características de la superficie se pueden ajustar para controlar el tamaño, la forma, la morfología y otras características de las nanoestructuras formadas en la superficie del sustrato. En realizaciones preferidas, las regiones superficiales discretas tienen una altura y/o anchura de 1 µm o menos; más preferiblemente 500 nm o menos, 400 nm o menos, o 300 nm o menos; más preferiblemente 250 nm o menos, 200 nm o menos, o 150 nm o menos; lo más preferiblemente 100 o menos, 75 nm o menos, 50 nm o menos, 25 nm o menos, 20 nm o menos, 15 nm o menos, o 10 nm o menos. Preferiblemente, las regiones superficiales discretas que tienen características superficiales modificadas están separadas entre sí por una distancia de al menos 10 nm y menos de 1 µm, por ejemplo, las regiones superficiales pueden estar separadas 10 - 750 nm, entre 10 - 500 nm, 10 - 250 nm, 10 - 100 nm, 10 - 75 nm, 10 - 50 nm, 10 - 20 nm, 20 - 750 nm, 20 - 500 nm, 20 - 250 nm, 20 - 100 nm 20 - 75 nm, 20 - 50 nm, 50 - 750 nm, 50 - 500 nm, 50 - 250 nm, 50 - 200 nm, 50 - 150 nm, 50 - 100 nm, 75 - 250 nm, 75 - 200 nm, 75 - 150 nm, 75 - 100 nm, 100 - 500 nm, 100 - 250 nm, 100 - 200 nm, 150 - 250 nm, 150 - 200 nm, más preferiblemente separados por 100 nm, 75 nm, 50 nm, 25 nm o 20 nm. Lo más preferiblemente, la distancia entre los puntos centrales de cada región superficial es dos veces el ancho de las regiones superficiales discretas.

Como se muestra en los ejemplos de realizaciones de las FIGS. 39A - 39F, que muestran vistas superiores de ejemplos de superficies de sustrato, y las FIGS. 40A - E, que muestran vistas en sección transversal de varios ejemplos de superficies de sustrato, la superficie del sustrato de ECD puede incluir una o más primeras regiones 3955 que comprenden al menos una modificación de la superficie, por ejemplo, protuberancias u otras características o modificaciones de la superficie, y una o más segundas regiones 3956, en el que una o más segundas regiones 3956 no incluyen las características de la superficie o incluyen las características de la superficie en menor medida que una o más primeras regiones 3955. Las superficies de sustrato que tienen más de dos clases de regiones de modificación de la superficie también se incluyen en la presente invención. Como se muestra en las FIGS. 39A, 39B, 39E y 40A - 40C, las primeras regiones 3955 y la segundas regiones 3956 están formadas por una o más muescas o surcos. Las muescas o surcos pueden tener cualquier forma o patrón, incluida una forma rectangular como se muestra en las FIGS. 39A, 39B y 40A, o un prisma, en ángulo o en forma de v como se muestra en las FIGS. 39E, 40B y 40C. Como se muestra en la FIG. 39F, las protuberancias 3960 son puntos altos en la superficie del sustrato formados por surcos en forma de v que comprenden picos 3958 y valles 3959. Las características o protuberancias de la superficie pueden tener cualquier forma adecuada, incluidas domos, sobresaltos, características redondeadas, puntas, alambres, pirámides, conos, características en forma de V o características en forma cuadrada o rectangular, así como combinaciones de las mismas. Como se muestra en los ejemplos de realizaciones de las FIGS. 39D y 39E, las regiones superficiales primera y segunda pueden estar formadas por una superficie de sustrato raspada, grabada o rugosa.

Como se muestra en los ejemplos de realizaciones de las FIGS. 39C, 39E, 40D y 40F, las regiones primera y segunda pueden tener un patrón aleatorio en la superficie del sustrato. Como se muestra en los ejemplos de realizaciones de las FIGS. 39A, 39C, 39D, 39F, 40A - C, 40F y 40G, la primera y la segunda regiones pueden tener un patrón ordenado o repetitivo en la superficie del sustrato. En ciertas realizaciones, por ejemplo, como se muestra en las FIGS. 40E y 40G, la primera y las regiones se pueden definir por una diferencia en la composición química u otras propiedades del material superficial. Por ejemplo, las características discretas de la superficie 4060 se pueden formar mediante dopado, tratamiento térmico, tratamiento químico o bien modificando el material del sustrato en ubicaciones discretas en la superficie del sustrato. Como entenderán los expertos en la materia, el tamaño, la forma, la morfología, el patrón y otras características de las protuberancias discretas de la superficie del sustrato se pueden ajustar para controlar el tamaño, la forma, la morfología y otras características de las nanoestructuras formadas en la superficie del sustrato.

En un ejemplo de realización, se pueden formar o depositar sobre el sustrato uno o más materiales activos, uno o más materiales inactivos y/o uno o más materiales conductores a través de cualquier método adecuado disponible en la técnica, por ejemplo, mediante recubrimiento, unión química, adsorción, adhesión de material aglutinante, litografía, atomización catódica, ECD, CVD, evaporación, deposición sin electricidad u otras técnicas de deposición de material disponibles en la técnica o mencionadas en el presente documento, o combinaciones de las mismas.

Las nanoestructuras que comprenden al menos un material activo se depositan directamente mediante ECD sobre al menos una superficie de la superficie del sustrato de ECD 4116. En ciertas realizaciones, como se muestra en el ejemplo de realización de la FIG. 41A, la superficie del sustrato de ECD puede comprender una superficie lisa, por lo que las nanoestructuras 4120 (p. ej., nanohilos, nanohilos cónicos, nanoestructuras en forma de domo o joroba, nanopuntas o grupos de nanopuntas) se forman en la superficie lisa del sustrato 4116. En realizaciones preferidas, la superficie del sustrato de ECD es una superficie rugosa en lugar de una superficie lisa. En realizaciones preferidas, la una o más estructuras de sustrato de ECD comprenden al menos una superficie que tiene una o más características superficiales o protuberancias. Como se muestra en el ejemplo de realización de la FIG. 41B, el sustrato comprende una o más características superficiales o protuberancias 4160, y las nanoestructuras 4120 se forman directamente sobre las características superficiales 4160. Preferiblemente, al menos una parte de las nanoestructuras se forman sobre protuberancias o características superficiales. Se puede formar más de una nanoestructura en cada característica o protuberancia de la superficie. Las protuberancias de la superficie 4160 pueden comprender el mismo material o estructura que el sustrato. Adicional o alternativamente, el sustrato puede comprender un primer material, y las protuberancias 4160 de la superficie pueden comprender un segundo material que es diferente del primer material. En otro ejemplo de realización, mostrado en la FIG. 41C, el sustrato incluye primeras características superficiales o protuberancias 4160a que comprenden el material del sustrato y segundas características superficiales o protuberancias 4160b que comprenden un segundo material que es diferente al material del sustrato. Al menos una parte de las segundas características de superficie o protuberancias 4160 se forman directamente sobre las primeras protuberancias 4160a, formando así una protuberancia de superficie 4160 que tiene un tamaño o una altura aumentados en comparación con las primeras o segundas características solas. Las nanoestructuras 4120 se forman directamente en o sobre al menos una parte de las protuberancias superficiales primera y segunda apiladas 4160b.

Como se muestra en los ejemplos de realizaciones de las FIGS. 41E - 41F, las características de la superficie pueden comprender al menos un segundo material que es diferente de un primer material de sustrato. Estas realizaciones se prefieren cuando la superficie del sustrato subyacente es relativamente lisa. Las características superficiales o protuberancias que comprenden el segundo material pueden proporcionar mayor rugosidad de la superficie del sustrato, mayor conductividad en las ubicaciones de características superficiales u otras características que apreciarán los expertos en la técnica. Como se muestra en la FIG. 41D, las características de la superficie incluyen partículas 4162 formadas en la superficie del sustrato subyacente 4116, por lo que se forman una o más nanoestructuras 4120 en las partículas de características de la superficie 4162. En una realización, las características de la superficie comprenden partículas de grafito que se forman en la superficie del sustrato 4116. Las partículas pueden incluir otros materiales, por ejemplo, materiales conductores, partículas de cobre o partículas de carbono. Como se muestra en la FIG. 41E, las características de la superficie incluyen una o más características en forma de cúpula o en forma de joroba 4060, por lo que una o más nanoestructuras 4120 se forman en las sobresaltos o domos de la superficie 4160. En la invención se incluyen formas de características de superficie adicionales, por ejemplo, puntas, características redondeadas, características similares a alambres, esferas u otras formas de características. En una realización, las características de la superficie comprenden cobre formado en la superficie del sustrato 4116. En un ejemplo de realización, el Cu se deposita electroquímicamente sobre la superficie del sustrato subyacente para formar las características 4160. Se pueden usar técnicas adicionales de deposición o formación de material, incluidas las técnicas descritas en este documento. Las características 4160 pueden incluir otros materiales, por ejemplo, uno o más materiales conductores, uno o más metales, aleaciones metálicas, polímeros conductores, uno o más materiales aglutinantes u otros materiales. En otro ejemplo de realización adicional, como se representa en la FIG. 41F, las características o protuberancias de la superficie incluyen una o más partículas 4162 que comprenden un primer material depositado sobre la superficie del sustrato 4116 y una o más protuberancias 4160 que incluyen un segundo material formado sobre las partículas 4162. La una o más nanoestructuras 4120 se forman sobre el segundo material. En un ejemplo de realización, las partículas de grafito se depositan sobre la superficie del sustrato 4116, y se forman protuberancias que comprenden un material conductor, por ejemplo, Cu, sobre las partículas de grafito. En otra realización (no mostrada), las partículas se pueden formar en las protuberancias formadas en la superficie del sustrato. Como se muestra en los ejemplos de realizaciones de las FIGS. 41G - 41I, se pueden formar múltiples nanoestructuras

4120 en cada característica de superficie 4160. Como se muestra en la FIG. 41I, se pueden formar múltiples protuberancias 4160 en cada partícula 4162 que se deposita en la superficie del sustrato 4116, y se pueden formar múltiples nanoestructuras 4120 en las múltiples protuberancias 4160. En otra realización (no mostrada), se pueden formar múltiples partículas en cada protuberancia formada en la superficie del sustrato.

5 En otra clase general de realizaciones, como se muestra en las FIGS. 42A - 42C, las características de la superficie del sustrato pueden incluir surcos o muescas 4264 que tienen una o más nanoestructuras 4220 formadas en ellas. Las distintas regiones de la superficie del sustrato están definidas por las muescas 4264 que pueden incluir una variedad de formas, como se muestra en las FIGS. 42A - 42C. Las nanoestructuras 4220 que comprenden al menos un material activo se forman directamente en o sobre los surcos/muecas 4264.

10 En otra clase general de realizaciones, el sustrato incluye múltiples capas, en las que una o más de las capas del sustrato comprenden características superficiales discretas, por ejemplo, protuberancias, como se muestra en las FIGS. 43A - G. Como se muestra en las figuras, cada estructura de ánodo compuesta de LIB incluye una primera capa de sustrato 4366, al menos una segunda capa de sustrato 4368, protuberancias superficiales 4160 en la primera capa 4366 y/o la segunda capa 4368, y al menos una nanoestructura de material activo 4320 formada sobre las  
15 protuberancias 4160. Dos o más de las capas de sustrato pueden comprender diferentes materiales o incluir otras características distintivas. En ciertas realizaciones, como se muestra en las FIGS. 43A, 43C y 43D, las protuberancias u otras características superficiales están formadas por la propia capa superficial, es decir, la capa de sustrato y las protuberancias son características integrales de la misma estructura o capa de material. En otras realizaciones, como se muestra en las FIGS. 43B, 43E y 43F, las protuberancias u otras características superficiales se forman en una o  
20 más de las capas depositando o asociando físicamente una o más estructuras con la capa de sustrato para formar las protuberancias, en las que las estructuras son distintas de la capa de sustrato. Preferiblemente, las estructuras comprenden un material que es diferente del material del sustrato sobre el que se forman las estructuras. Como se muestra en las FIGS. 43A - 43G, el sustrato puede comprender una primera capa 4366 que comprende un primer material y al menos una segunda capa 4368 que comprende un segundo material formado sobre la primera capa 4366  
25 en la superficie superior de la primera capa 4366. Los materiales primero y segundo pueden ser el mismo material o materiales diferentes. Preferiblemente, los materiales primero y segundo comprenden diferentes materiales, diferentes morfologías o al menos una característica distintiva.

Como se muestra en la FIG. 43A, la superficie superior 4366a de la primera capa 4366 es sustancialmente lisa o plana, la segunda capa 4368 comprende protuberancias 4360 en la superficie superior 4368a de la segunda capa 4368, en la que las protuberancias 4160 son una parte integral de la segunda capa 4368, y las nanoestructuras de material activo 4320 se forman en las protuberancias 4360 por ECD directa, por lo que las nanoestructuras 4320 están en contacto físico directo con las protuberancias 4360 y se extienden hacia afuera desde la segunda capa 4368 y las protuberancias 4360. Como se muestra en la FIG. 43B, la superficie superior 4366a de la primera capa 4366 y la superficie superior 4368a de la segunda capa 4368 son sustancialmente lisas o planas, la segunda capa 4368  
35 comprende protuberancias 4360 formadas en la superficie superior 4366a de la segunda capa 4368, y las nanoestructuras del material activo 4320 se forman en las protuberancias 4360 mediante ECD directa, por lo que las nanoestructuras 4320 están en contacto físico directo con las protuberancias 4360 y se extienden hacia afuera desde las protuberancias 4360 y la segunda capa 4368. Como se muestra en la FIG. 43C, la superficie superior 4366a de la primera capa 4366 comprende protuberancias 4360 que son una parte integral de la primera capa 4366, la superficie superior 4368a de la segunda capa 4368 es sustancialmente lisa o plana, y las nanoestructuras de material activo 4320 se forman a través de ECD directa en la superficie superior 4368a de la segunda capa 4368 directamente encima de las protuberancias 4360, por lo que las nanoestructuras 4320 están físicamente separadas de las protuberancias 4360 por el segundo sustrato 4368, y las nanoestructuras 4320 se extienden hacia afuera desde la superficie superior 4368a de la segunda capa de sustrato 4368. En la realización mostrada en la FIG. 43D, la estructura del ánodo de LIB es sustancialmente la misma que la realización que se muestra en la FIG. 43C, excepto que el segundo sustrato 4368 se adapta a la forma del primer sustrato 4366, incluidas las protuberancias 4360a, por lo que el segundo sustrato 4368 comprende en consecuencia protuberancias 4360b que son una parte integral del segundo sustrato 4368, y las nanoestructuras se forman sobre las primeras protuberancias 4360a y las segundas protuberancias 4360b. En la realización mostrada en la FIG. 43E, la estructura del ánodo de LIB es sustancialmente la misma que la realización que se muestra en la FIG. 43C, excepto que las protuberancias 4360 son estructuras distintas del primer sustrato 4366 en lugar de estar formadas a partir de la propia estructura del primer sustrato. En la realización mostrada en la FIG. 43F, la estructura del ánodo de LIB es sustancialmente la misma que la realización mostrada en la FIG. 43F, excepto que las protuberancias 4360 son estructuras distintas del primer sustrato 215 en lugar de estar formadas a partir de la propia estructura del primer sustrato.

55 En realizaciones preferidas, una o más características superficiales comprenden al menos un material conductor y/o al menos un material activo. Por ejemplo, las características de la superficie pueden incluir un material colector de corriente tal como Cu y/o un material activo tal como grafito. Como entenderán los expertos en la materia, el tamaño, la forma, la morfología, los materiales, el patrón y otras características de las características de la superficie se pueden ajustar para controlar el tamaño, la forma, la morfología y otras características de las nanoestructuras formadas sobre las mismas. Las características o protuberancias de la superficie pueden tener cualquier forma adecuada, incluidas domos, sobresaltos, características redondeadas, puntas, alambres, pirámides, conos, características en ángulo, características en forma de V o características en forma cuadrada o rectangular, así como combinaciones de las mismas. En realizaciones preferidas, las protuberancias superficiales discretas tienen una altura y/o una anchura de

1  $\mu\text{m}$  o menos; más preferiblemente 500 nm o menos, 400 nm o menos, o 300 nm o menos; más preferiblemente 250 nm o menos, 200 nm o menos, o 150 nm o menos; lo más preferiblemente 100 o menos, 75 nm o menos, 50 nm o menos, 25 nm o menos, 20 nm o menos, 15 nm o menos, o 10 nm o menos. Preferiblemente, las protuberancias superficiales discretas que tienen características superficiales modificadas están separadas entre sí por una distancia de al menos 10 nm y menos de 1  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, las regiones superficiales pueden estar separadas 10 - 750 nm, separadas 10 - 500 nm, separadas 10 - 250 nm, separadas 10 - 100 nm, separadas 10 - 75 nm, separadas 10 - 50 nm separadas 10 - 20 nm separadas 20 - 750 nm separadas 20 - 500 nm, separadas 20 - 250 nm, separadas 20 - 100 nm separadas 20 - 75 nm, separadas 20 - 50 nm, separadas 50 - 750 nm, separadas 50 - 500 nm, separadas 50 - 250 nm, separadas 50 - 200 nm, separadas 50 - 150 nm, separadas 50 - 100 nm, separadas 75 - 250 nm, separadas 75 - 200 nm, separadas 75 - 150 nm, separadas 75 - 100 nm, separadas 100 - 500 nm, separadas 100 - 250 nm, separadas 100 - 200 nm, separadas 150 - 250 nm, separadas 150 - 200 nm, más preferiblemente separadas 100 nm, separadas 75 nm, separadas 50 nm, separadas 25 nm o separadas 20 nm. Lo más preferiblemente, la distancia entre los picos o puntos altos de cada protuberancia es dos veces el ancho de las protuberancias superficiales discretas.

Alternativamente, o además de las modificaciones de la superficie del sustrato descritas anteriormente, una o más características de la superficie del sustrato de ECD pueden controlarse o modificarse usando uno o más parámetros o técnicas del proceso de ECD de la presente invención. Por ejemplo, los parámetros del proceso de ECD, tales como la corriente, la temperatura, el movimiento del fluido, la concentración del precursor o la interacción de la solución con la superficie del sustrato, podrían ajustarse para tener valores diferentes en las diferentes regiones de la superficie del sustrato. Estas condiciones del proceso se explican con mayor detalle a continuación.

En realizaciones preferidas, las nanoestructuras que comprenden al menos un material activo de LIB y uno o más materiales de sustrato se forman en una estructura de ánodo de LIB que comprende el compuesto de la nanoestructura del sustrato. Utilizando técnicas disponibles para los expertos en la materia, incluidas las mencionadas en el presente documento o incorporadas como referencia en este documento, el sustrato y las nanoestructuras de material activo formadas sobre el mismo se pueden formar en un ánodo de LIB, y el ánodo de LIB se puede formar en una celda o media celda de LIB para su uso como fuente de energía recargable o de un solo uso.

En realizaciones preferidas, la estructura compuesta de ánodo incluye un compuesto poroso que comprende uno o más materiales de sustrato y una pluralidad de nanoestructuras formadas en él usando uno o más de los métodos de ECD descritos en este documento. Preferiblemente, el compuesto de nanoestructura de material activo de sustrato es una estructura porosa que tiene una porosidad de 10 - 70%, 10 - 50%, 20 - 40% o 30%. Preferiblemente, el colector de corriente del ánodo y el compuesto de material activo es una estructura plana. Preferiblemente, el material compuesto de colector de corriente y material activo tiene un espesor de 100  $\mu\text{m}$  o menos, y más preferiblemente menos de 100  $\mu\text{m}$ . En ciertas realizaciones, la estructura de ánodo compuesta puede tener una o más propiedades que varían en diferentes regiones espaciales del compuesto. Por ejemplo, la porosidad, la composición o una o más características pueden variar en diferentes regiones espaciales de la estructura de ánodo compuesta.

Aglutinantes, electrolitos, aditivos de electrolitos e interfaces de electrolitos sólidos

Debido a las diferencias inherentes entre las características de los materiales activos de LIB estándar y los materiales y nanoestructuras de alta capacidad, como las nanoestructuras de Si, los materiales de LIB tradicionales no son ideales para usar con LIB que incorporan materiales activos no convencionales de alta capacidad, tales como el Si. La presente invención incluye nuevos materiales de LIB que incluyen materiales aglutinantes, materiales de electrolitos, materiales de aditivos de electrolitos y materiales de interfaz de electrolitos sólidos (SEI) o capas formadas en uno o más componentes de batería, así como componentes, dispositivos y métodos de fabricación relacionados con los mismos.

#### Aglutinantes

Un aspecto de la presente invención se refiere a materiales de LIB que incluyen aglutinantes, así como a componentes, dispositivos y métodos de fabricación relacionados con los mismos. En particular, la presente invención incluye electrolitos de LIB y aditivos de electrolitos de LIB adecuados para usar con LIB que comprenden materiales activos de Si o materiales activos de Si y grafito, así como componentes, dispositivos y métodos relacionados. En realizaciones preferidas, la presente invención incluye un ánodo de LIB que comprende uno o más materiales aglutinantes seleccionados del grupo que consiste en carboximetilcelulosa (CMC), fluoruro de polivinilideno (PVDF), poli(acrilamida - co - dialildimetilamonio) (PAADAA) y ácido poliacrílico (PAA) y caucho de estireno butadieno (SBR).

En realizaciones preferidas, un ánodo de LIB comprende nanoestructuras de Si (p. ej., nanohilos de Si) y al menos un material aglutinante que comprende CMC, PVDF, PAADAA, PAA, SBR o una combinación de los mismos. En otra clase preferida de realizaciones, un ánodo de LIB comprende una o más estructuras de grafito (p. ej., hoja de grafito o partículas de grafito), una pluralidad de nanoestructuras de Si formadas en una o más estructuras de grafito (p. ej., nanohilos de Si formados en partículas de grafito), y al menos un material aglutinante que comprende CMC, PVDF, PAADAA, PAA, SBR o una combinación de los mismos.

En realizaciones preferidas, el aglutinante se combina con una pluralidad de partículas de grafito para formar una suspensión, luego la suspensión se recubre sobre una estructura de sustrato (p. ej., hoja de grafito, película de carbono

o malla de carbono porosa), por ejemplo, utilizando métodos tradicionales de recubrimiento de suspensión de baterías. Después de la evaporación del disolvente en suspensión, se forman una pluralidad de nanoestructuras discretas de Si sobre las partículas de grafito usando uno o más métodos de ECD de la presente invención.

5 En ciertas realizaciones, se agrega una capa de uno o más materiales aglutinantes (p. ej., CMC, PVDF, PAADAA, PAA, SBR o una combinación de los mismos) directamente sobre un sustrato colector de corriente, y un compuesto de partículas de aglutinante - grafito o un compuesto de nanoestructura de aglutinante - partícula de grafito - Si está recubierta en el sustrato del colector de corriente. Por ejemplo, el material compuesto se puede recubrir sobre un sustrato colector de corriente de película de Cu u hoja de grafito.

10 En otra clase de realizaciones, las nanoestructuras de Si se forman primero sobre un sustrato que comprende una pluralidad de partículas de grafito, luego el compuesto de partículas de Si - grafito se combina con uno o más materiales aglutinantes que incluyen CMC, PVDF, PAADAA, PAA, SBR o una combinación de los mismos, para formar un ánodo de LIB. El compuesto de grafito - Si - aglutinante se puede formar en un ánodo de LIB, por ejemplo, utilizando técnicas tradicionales de recubrimiento de suspensión de batería. En ciertas realizaciones, el material compuesto de grafito - Si - aglutinante se recubre en un sustrato colector de corriente de LIB (por ejemplo, una película de Cu o una estructura de hoja de grafito) para formar un componente de ánodo de LIB.

15 Los ánodos de LIB y las LIB de la presente invención incluyen preferiblemente uno o más materiales aglutinantes que incluyen uno o más de CMC, PVDF, PAA, SBR y PAADAA. En realizaciones preferidas, el aglutinante incluye CMC, PAADAA, SBR y/o PAA. Por ejemplo, la estructura del ánodo de LIB puede incluir una pluralidad de partículas de grafito que tienen nanoestructuras de Si formadas sobre ellas, en las que las partículas de grafito se unen entre sí usando un material aglutinante de CMC, PAADAA, SBR y/o PAA. Además, el compuesto aglutinante de grafito - Si - CMC se puede formar sobre un sustrato colector de corriente (por ejemplo, un sustrato plano de Cu) usando uno o más materiales aglutinantes tales como PAA. En una realización, el material compuesto de grafito - Si se forma en un colector de corriente, en el que uno o más materiales aglutinantes de CMC, PVDF, PAA y PAADAA se disponen entre la estructura del colector de corriente y el compuesto de material activo de grafito - Si, mejorando por lo tanto la fuerza de unión entre el colector de corriente y el material compuesto de grafito - Si.

20 En realizaciones preferidas, el PAA se dispone entre una estructura colectora de corriente de LIB y el material compuesto de polvo de grafito - Si, y se usa el mismo material aglutinante o uno o más materiales aglutinantes diferentes para unir las partículas de polvo de grafito. Por ejemplo, se puede usar CMC y/o PAADAA para unir las partículas de grafito en la estructura compuesta de polvo de grafito - Si, y PAA se puede usar como material aglutinante de interfaz entre el compuesto de Si - polvo de grafito y el colector de corriente.

25 En ciertas realizaciones, la composición del aglutinante, la concentración del aglutinante o la concentración de diferentes materiales aglutinantes se pueden variar en diferentes regiones espaciales del ánodo de LIB o el compuesto de material activo del ánodo de LIB. Por ejemplo, un primer material aglutinante (p. ej., PAA) puede tener una concentración más alta que un segundo material aglutinante (p. ej., CMC) en una interfaz entre la estructura del colector de corriente del ánodo de LIB (p. ej., película de Cu) y una estructura compuesta de material activo (por ejemplo, compuesto de nanoestructura de polvo de grafito - Si), y la concentración del primer material aglutinante puede ser menor a una distancia de la interfaz. Por ejemplo, el primer material aglutinante puede tener un gradiente de concentración que disminuye en una dirección que se aleja de la interfaz.

30 La proporción de materiales aglutinantes con respecto a los materiales conductores y activos en el ánodo de LIB variará dependiendo de la composición de los componentes respectivos. El compuesto de material activo del ánodo de LIB puede comprender un material aglutinante, en el que el compuesto de material activo consiste en menos del 10% del material aglutinante, menos del 5% del material aglutinante, menos del 4% del material aglutinante, o 3 - 4 % del material aglutinante. En realizaciones preferidas, el ánodo de LIB incluye menos del 10 % de material aglutinante. Lo más preferiblemente, la concentración de aglutinante es inferior al 5%, inferior al 4% o inferior al 3%. El ánodo de LIB puede incluir cualquier material aglutinante adecuado, incluidos CMC, PVDF, PAA, SBR o PADA, o combinaciones de los mismos, incluidos CMC y PAA, CMC y PADA, o CMC, PAA y PADA.

35 En ciertas realizaciones, el ánodo de LIB se puede formar sin usar ningún material aglutinante. Por ejemplo, no se requiere material aglutinante cuando las nanoestructuras de material activo se forman directamente en una estructura de colector de corriente de ánodo de LIB, tal como una película de Cu o una hoja de grafito. Ventajosamente, estas realizaciones reducen el peso total de la estructura del ánodo y reducen el número de diferentes materiales e impurezas en el ánodo de LIB.

Electrolitos, aditivos de electrolitos y SEI

40 Un aspecto de la presente invención se refiere a materiales de LIB que incluyen electrolitos y aditivos de electrolitos, así como componentes, dispositivos y métodos de fabricación relacionados con los mismos. En particular, la presente invención incluye electrolitos de LIB y aditivos de electrolitos de LIB adecuados para usar con las LIB que comprenden materiales activos de Si o materiales activos de Si y grafito, así como componentes, dispositivos y métodos relacionados. En realizaciones preferidas, el electrolito es un electrolito polimérico líquido. En una realización, la presente invención incluye un ánodo de LIB que comprende uno o más materiales electrolíticos que comprenden al



menos un disolvente polimérico líquido seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dietilo (DEC), carbonato de etileno (EC) o carbonato de metilo y etilo (EMC); y al menos un aditivo polimérico seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno fluorado (FEC), pirocarbonato de dialilo (DAPC), pirocarbonato de dietilo (DEPC), carbonato de dialilo (DAC), succinato de dialilo (DAS), tris(pentafluorofenil)bora (TPFPB), tris(2,2,2-trifluoroetil) fosfito de (TTFP), N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC), metoxitrimetilsilano (MOTS), dimetoxidimetilsilano (DMOS), trimetoximetilsilano (TMOS), anhídrido maleico (MA), succinimida (SI), n-(benciloxicarboniloxi)succinimida (NBSI), carbonato de vinileno (VC), carbonato de vinileno (VEC), 1,3-propanosulfona (PS), polidimetilsiloxano (PDMS), anhídrido maleico (MA), y anhídrido succínico (SA). En realizaciones preferidas, el material activo del ánodo de LIB incluye nanoestructuras de Si o una combinación de nanoestructuras de Si y grafito (p. ej., hoja o polvo de grafito).

Ventajosamente, los electrolitos y los aditivos de electrolitos de la presente invención proporcionan un SEI apropiado en las superficies de la estructura de Si y grafito que también pueden autorrepararse durante los ciclos de carga y descarga de la batería. Sin cambiar la estructura del Si, el SEI minimiza las reacciones secundarias entre el Si o el grafito y el electrolito, a la vez que permite una difusión suficiente de los iones de Li a través de la capa de SEI, lo que permite la penetración de los iones de Li desde la solución del electrolito hasta los materiales activos de Si o Si y grafito.

En una clase preferida de realizaciones, un ánodo de LIB comprende materiales activos de Si y grafito y un electrolito que comprende EC y DEC; o EC, DEC y EMC. Preferiblemente, el electrolito comprende además un aditivo que comprende FEC. Lo más preferiblemente, la LIB comprende materiales activos de Si y grafito y un electrolito que comprende 90% de una mezcla de disolventes que comprende partes iguales de DEC:EC:EMC y 10% de un aditivo que comprende uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en FEC, SA y DAPC. Lo más preferiblemente, el electrolito comprende DEC, EC, EMC y FEC. Por ejemplo, el electrolito puede comprender un electrolito que comprende 90% de una mezcla de disolventes que comprende partes iguales de DEC:EC:EMC y 10% de un aditivo que comprende FEC, FEC y DAPC, o FEC y SA.

En realizaciones preferidas, la LIB comprende Si o Si y materiales activos de grafito y un electrolito. Preferiblemente, el electrolito comprende uno o más materiales aditivos que proporcionan una capa de SEI autorreparable sobre los materiales activos de Si o Si y grafito durante los ciclos de carga y descarga de LIB. En realizaciones preferidas, la capa de SEI autorreparable se forma mediante la reducción de uno o más materiales aditivos electrolíticos sobre la superficie del material activo durante el ciclo de carga de LIB, en el que el material aditivo electrolítico comprende FEC, DAPC, MA, SI, NBSI, SA o una combinación de los mismos. Lo más preferiblemente, el aditivo electrolítico comprende FEC.

En realizaciones preferidas, la capa de SEI se puede formar como una capa de SEI artificial. La capa de SEI artificial se puede formar en una celda electrolítica antes de la formación del ánodo de LIB. Por ejemplo, las nanoestructuras de material activo del ánodo de LIB se pueden formar usando uno o más métodos de ECD de la presente invención, y la capa de SEI se puede formar sobre las nanoestructuras de material activo en la misma celda electrolítica o en una celda electrolítica diferente agregando uno o más precursores de SEI para formar la capa de SEI a través de ECD directamente sobre la superficie del material activo.

En realizaciones preferidas, el compuesto de material activo del ánodo de LIB comprende 65 - 95% de material activo de grafito, 5 - 45% de material activo de Si y 3 - 6% de material aglutinante. En ciertas realizaciones, no se requiere material aglutinante.

#### Procesos de ECD

Como se describió anteriormente, la presente invención incluye métodos novedosos y rentables para producir nanoestructuras de material activo de alta calidad y alta capacidad para usar en componentes y dispositivos de LIB, incluidas nanoestructuras basadas en silicio o estaño para usar como materiales activos de ánodo de LIB. En particular, la presente invención permite procesos de ECD sin plantilla, sin catalizador y a baja temperatura para producir nanoestructuras de material activo discretas, eliminando la necesidad de remover los materiales catalizadores, los materiales de plantilla o las impurezas introducidas por el catalizador o los materiales de plantilla. Los procesos de ECD de la presente invención proporcionan métodos para controlar las características físicas y químicas de las nanoestructuras de material activo para cumplir con los requisitos específicos de manera consistente en múltiples procesos, proporcionando así una solución de proceso eficaz para la producción en masa de materiales activos del ánodo de LIB de alta calidad y alta capacidad. Por ejemplo, los métodos de ECD de la presente invención permiten la formación de nanoestructuras de material activo altamente cristalino a bajas temperaturas (por ejemplo, temperatura ambiente) inmediatamente después de la deposición sobre el sustrato deseado sin la necesidad de recocido posterior para lograr la cristalinidad. En los métodos preferidos, las nanoestructuras de material activo se depositan electroquímicamente directamente sobre uno o más sustratos que comprenden al menos un material activo de ánodo de LIB (p. ej., grafito) y/o una estructura colectora de corriente de ánodo de LIB (p. ej., un electrodo de cobre, grafito o níquel) para formar un componente de ánodo de LIB, mejorando así la adhesión entre las nanoestructuras y el sustrato y eliminando la necesidad de eliminar las nanoestructuras del sustrato de crecimiento ECD para su inclusión en el ánodo de LIB. Usando técnicas disponibles para los expertos en la materia, el sustrato y las nanoestructuras de material activo formadas sobre él pueden convertirse en un ánodo de LIB, y el ánodo de LIB puede formarse en una celda completa o media celda de LIB para usar como un ánodo recargable o fuente de energía de un solo uso. Además,

la alta calidad de los materiales activos de LIB producidos por los procesos de ECD de la presente invención proporciona consistencia y previsibilidad del rendimiento del sistema de batería y permite el control de los cambios en estos materiales y dispositivos de batería relacionados a lo largo de los múltiples ciclos de carga y diversas condiciones a las que están sujetos. Estos materiales de alta calidad eliminan los efectos secundarios no deseados e irreversibles que contribuyen a cambios impredecibles y perjudiciales en las LIB y provocan una gran histéresis en las características de funcionamiento de las LIB.

Debe entenderse que cualquiera de los materiales descritos en este documento puede usarse en los procesos de la presente invención, incluidos, pero sin limitarse a, nanoestructuras de material activo, materiales de sustrato, materiales de colector de corriente, materiales de sustrato de colector de corriente, materiales activos, sustratos que comprende materiales activos, materiales aglutinantes, electrolitos, materiales componentes de electrolitos, materiales aditivos de electrolitos, materiales de SEI, materiales de ánodo de LIB u otros materiales componentes de LIB descritos en el presente documento. En aras de la brevedad, es posible que estos materiales no se describan de forma independiente en relación con la descripción de los métodos y procesos de la presente invención. Sin embargo, debe entenderse que todos los materiales mencionados en el presente documento y sus diversas combinaciones pueden usarse como materiales en los métodos y procesos de la presente invención.

En general, los procesos de ECD preferidos de la presente invención incluyen una celda electrolítica (EC) para ECD, en la que la EC es similar a la EC del ejemplo que se muestra en la FIG. 44. La EC incluye un contenedor 4412, un electrodo de trabajo eléctricamente conductor (es decir, cátodo de EC) 4406, un electrodo de corriente electroquímicamente estable (es decir, ánodo de EC) 4407, un electrodo de referencia 4409, una fuente de voltaje potencial 4408 que proporciona corriente continua 4411 a través de la EC, un potencióstato 4413 y una solución de electrolito de soporte electroactivo 4404 que comprende uno o más materiales precursores disueltos en uno o más materiales disolventes. La reacción electroquímica da como resultado que las nanoestructuras 4420 que comprenden uno o más materiales activos se formen directamente en una o más superficies del electrodo de trabajo 4406.

El electrodo de referencia 4409 incluye preferiblemente un electrodo de referencia de platino, por ejemplo, un alambre de platino.

El electrodo de corriente 4407 puede incluir Pt, C, Cu, grafito, otro material conductor o cualquier combinación de estos y otros materiales conductores. Por ejemplo, el electrodo de corriente puede incluir una lámina de carbono, hoja de carbono, papel carbono, hoja de Cu, espuma de Cu, esponja de Cu, hoja de grafito, otra estructura de sustrato conductor, una o más de estas estructuras de sustrato, o cualquier combinación de estas u otras estructuras de sustrato conductor. En realizaciones preferidas, el electrodo de corriente comprende papel carbono. En determinadas realizaciones, el contraelectrodo/electrodo de corriente 4408 puede incluir un material de metal noble para proporcionar un contraelectrodo estable.

En realizaciones preferidas, el electrodo de trabajo 4406 y el electrodo de corriente 4408 están separados en la celda electrolítica por una distancia de aproximadamente 2 cm. Como entenderán los expertos en la materia, el voltaje se puede fijar durante el proceso de ECD mientras que el flujo de corriente se puede variar a medida que cambia la distancia entre los electrodos de trabajo y el contraelectrodo.

El electrodo de trabajo 4406 puede incluir cualquiera de los materiales y estructuras de sustrato de ECD mencionados en el presente documento. El electrodo de trabajo puede incluir uno o más materiales de sustrato conductores o una combinación de uno o más materiales de sustrato conductores y uno o más materiales semiconductores, aislantes y/o no conductores de sustrato. El electrodo de trabajo puede comprender uno o más metales, Cu, C, grafito, Ni, acero, Al, Pt, Au, Sn, uno o más polímeros conductores, otros materiales conductores, uno o más materiales aglutinantes tales como CMC, PVDF, PAA, o PAADAA, así como cualquier composición, mezcla, aleación o combinación de los mismos. En ciertas realizaciones, el electrodo de trabajo comprende múltiples materiales, por ejemplo, Cu y grafito, C no grafito y grafito, Ni y grafito, acero y grafito, Al y grafito, Pt y grafito, Cu y C, Cu y Sn, C y Sn, múltiples formas de grafito, múltiples formas de C; Cu, C no grafito y grafito; grafito y uno o más materiales aglutinantes, o cualquier composición, mezcla, aleación o combinación de los mismos. En realizaciones preferidas, el electrodo de trabajo incluye uno o más materiales o estructuras activas de LIB y/o uno o más materiales o estructuras colectoras de corriente de LIB. Ejemplos de estructuras de electrodos de trabajo incluyen una o más de las siguientes: hoja o placa de grafito, hoja o placa de grafito pulido, escamas o partículas de grafito, escamas o partículas de grafito y uno o más materiales aglutinantes tales como CMC, PVDF, PAA o PAADAA, escamas de grafito o partículas combinadas con uno o más materiales aglutinantes y recubiertas sobre hojas o placas de grafito, láminas de grafito recubiertas de Cu, láminas de grafito recubiertas de Cu recubiertas con escamas o partículas de grafito, escamas o partículas de grafito combinadas con uno o más materiales aglutinantes y recubiertas sobre una hoja o placa de grafito recubierta de Cu, hoja o placa de grafito recubierta de Cu sometida a tratamiento con gas, malla o espuma de Cu poroso, alambres de Cu, fibras de Cu, alambres o fibras de Cu recubiertas de Ni, alambres de Cu estampados, alambres de Cu estampados recubiertos de Ni, láminas de carbono, láminas de carbono tratadas térmicamente, hojas o placas de Cu recubiertas con escamas o partículas de grafito, escamas o partículas de grafito combinadas con uno o más materiales aglutinantes y recubiertas sobre una hoja o placa de Cu, escamas o partículas de grafito dispuestas entre o embolsilladas por láminas de malla de Cu poroso, escamas o partículas de grafito combinadas con uno o más materiales aglutinantes y dispuestas entre o embolsilladas por láminas de malla de Cu poroso, uno o más materiales aglutinantes tales como CMC, PVDF, PAA o PAADAA, y combinaciones de los mismos.

En una clase de realizaciones, el electrodo de trabajo 4406 comprende una hoja de grafito recubierta de Cu o una lámina de carbono recubierta de Cu. El Cu se deposita electroquímicamente sobre una lámina de carbono o sustrato de hoja de grafito para formar un electrodo de trabajo y un sustrato de ECD que comprende una hoja de grafito recubierta de Cu. Por ejemplo, una EC similar a la que se muestra en la FIG. 1A se puede utilizar para recubrir el Cu sobre la lámina de carbono o el sustrato de hoja de grafito. El recubrimiento de Cu puede comprender una capa completa de Cu o una o más características superficiales que comprenden Cu formado sobre el sustrato subyacente. Al menos un precursor de Cu se disuelve en al menos un disolvente para formar la solución electrolítica para la deposición de Cu sobre la hoja de grafito o el sustrato de lámina de carbono. Por ejemplo, la solución 104 puede comprender un precursor de sulfato cúprico ( $\text{CuSO}_4$ ) disuelto en un disolvente líquido iónico que comprende bis(trifluorometanosulfonil)imida de n-metil-n-butilpirrolidinio no acuoso ( $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ ) o agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O DI}$ ). Por ejemplo, la solución puede comprender menos de  $\text{CuSO}_4$  0.03 M en  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$  (p. ej.,  $\text{CuSO}_4$  0.002 – 0.02 M en  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ ) o menos de  $\text{CuSO}_4$  0.15 M en  $\text{H}_2\text{O DI}$  (p. ej., M  $\text{CuSO}_4$  0.5 – 0.1 en  $\text{H}_2\text{O DI}$ ).

La solución de electrolito de EC 104 comprende al menos un precursor de material activo disuelto en al menos un disolvente. Los electrolitos adecuados para ECD de nanoestructuras de Si incluyen soluciones orgánicas; sales fundidas de temperatura alta, media y baja; o líquidos iónicos a temperatura ambiente. Las soluciones preferidas tienen una amplia ventana de potencial electroquímico, conductividad suficiente, presión de vapor insignificante e inmiscibilidad con el agua. Como entenderán los expertos en la materia, el potencial de reducción del material a depositar es preferiblemente menor que el potencial de reducción del disolvente u otros materiales en la solución iónica para evitar la reducción del disolvente u otros materiales antes de la reducción del material deseado a depositar. En realizaciones preferidas, el disolvente incluye  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ . En otras realizaciones, el disolvente puede incluir agua destilada o desionizada ( $\text{H}_2\text{O DI}$ ), acetonitrilo (ACN) o carbonato de propileno (PC).

En realizaciones preferidas, la solución de EC 104 comprende un precursor de Si que incluye triclorosilano ( $\text{SiHCl}_3$ ) y/o tetracloruro de silicio ( $\text{SiCl}_4$ ). En realizaciones preferidas, un precursor de Si (p. ej.,  $\text{SiHCl}_3$  o  $\text{SiCl}_4$ ) se disuelve en un disolvente líquido iónico que comprende  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$  o  $\text{H}_2\text{O DI}$ . Por ejemplo, los métodos de ECD de la presente invención pueden incluir ECD de nanoestructuras de Si en un sustrato de electrodo de trabajo 215 que comprende grafito y/o cobre, un precursor de Si (p. ej.,  $\text{SiHCl}_3$  o  $\text{SiCl}_4$ ) se disuelve en un disolvente electrolítico (p. ej.,  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ ), los iones precursores de Si y cloro (Cl), o los átomos precursores de Si, Cl e hidrógeno (H), se separan mediante la reacción redox, y los átomos de Si se depositan en el electrodo de trabajo como nanoestructuras discretas. Durante este proceso de ECD, se forman nanoestructuras discretas de Si, tales como nanohilos de Si, en el sustrato del electrodo de trabajo de Cu y/o grafito. La cantidad o concentración del precursor de silicio  $\text{SiHCl}_3$  puede ser de 0.1 M a 1 M, preferiblemente de 0.5 M a 1 M o de 0.5 M a 0.9 M. La cantidad o concentración del precursor de silicio  $\text{SiCl}_4$  puede ser de 0.05 M a 0.5 M o de 0.05 M a 0.04 M. Lo más preferiblemente, el material activo comprende Si y el precursor comprende  $\text{SiHCl}_3$ ; lo más preferiblemente, la solución 104 comprende  $\text{SiHCl}_3$  disuelto en disolvente  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ . Más preferiblemente, la solución 104 comprende  $\text{SiHCl}_3$  0.6 M disuelto en  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ .

Si bien el Si es el material activo preferido para ECD, también se pueden usar otros materiales, incluidos los mencionados en este documento. La ECD de la mayoría de los metales se puede lograr utilizando un precursor de sal metálica disuelto en un material disolvente adecuado. Por ejemplo, se pueden formar nanoestructuras discretas de Sn a través de ECD utilizando un precursor de cloruro de estaño ( $\text{SnCl}_2$ ) disuelto en un material disolvente apropiado.

En ciertas realizaciones, la EC puede incluir múltiples electrodos de trabajo y/o múltiples materiales precursores. En un ejemplo de realización, Si y Cu se depositan conjuntamente a través de ECD sobre un sustrato de hoja de grafito, en el que la solución de EC comprende un precursor de Cu y al menos un precursor de Si disuelto en un disolvente, por ejemplo,  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{SiHCl}_3$  disuelto en  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ .

Los factores importantes para controlar la deposición y la morfología durante la ECD de nanoestructuras de material activo incluyen: voltaje de deposición, composición del precursor, concentración del precursor, composición del electrolito, densidad de corriente, temperatura del proceso de ECD y tiempo de deposición.

Como ilustran las diferentes nanoestructuras de Si que se muestran en las FIGS. 6 - 22, el material precursor y la concentración afectan el crecimiento y la morfología del Si.

Las FIGS. 6A - 6B muestran las nanoestructuras de Si resultantes formadas sobre un sustrato de hoja de grafito usando una solución de EC que comprende  $\text{SiHCl}_3$  1 M en  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ , con una voltaje aplicado de - 2.9 V frente al electrodo de referencia de Pt. Las FIGS. 7A - 7B muestran las nanoestructuras de Si resultantes formadas sobre un sustrato de hoja de grafito usando una solución de EC que comprende  $\text{SiHCl}_3$  1 M en  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ , con un voltaje aplicado de voltaje aplicado de - 2.7 V frente al electrodo de referencia de Pt. Las FIGS. 8A - 8B muestran las nanoestructuras de Si resultantes formadas sobre un sustrato de hoja de grafito utilizando una solución de EC que comprende  $\text{SiHCl}_3$  0.9 M en  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ , con un voltaje aplicado de - 3 V frente al electrodo de referencia de Pt. Las FIGS. 9A - 9B muestran las nanoestructuras de Si resultantes formadas sobre un sustrato de hoja de grafito utilizando una solución de EC que comprende  $\text{SiHCl}_3$  0.7 M en  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ , con un voltaje aplicado de - 3 V frente al electrodo de referencia de Pt. Las FIGS. 10A - 10B muestran las nanoestructuras de Si resultantes formadas sobre un sustrato de hoja de grafito utilizando una solución de EC que comprende  $\text{SiHCl}_3$  0.6 M en  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ , con un voltaje aplicado de - 3 V frente al electrodo de referencia de Pt. Las FIGS. 11A - 11B muestran las nanoestructuras de Si resultantes formadas sobre un sustrato de hoja de grafito usando una solución de EC que comprende  $\text{SiHCl}_3$  0.4 M en  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ , con un voltaje

aplicado de - 3 V frente al electrodo de referencia de Pt. Las FIGS. 12A - 12C muestran las nanoestructuras de Si resultantes formadas sobre un sustrato de hoja de grafito utilizando una solución de EC que comprende  $\text{SiHCl}_3$  0.2 M en  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ , con un voltaje aplicado de voltaje aplicado de - 3 V frente al electrodo de referencia de Pt. Las FIGS. 13A - 13B muestran las nanoestructuras de Si resultantes formadas sobre un sustrato de hoja de grafito utilizando una solución de EC que comprende  $\text{SiHCl}_3$  0.2 M en  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ , con un voltaje aplicado de - 2.8 V frente al electrodo de referencia de Pt. Las FIGS. 14A - 14C muestran las nanoestructuras de Si resultantes formadas sobre un sustrato de hoja de grafito utilizando una solución de EC que comprende  $\text{SiHCl}_3$  0.1 M en  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ , con un voltaje aplicado de - 2.5 V frente al electrodo de referencia de Pt. Las FIGS. 15A - 15B muestran las nanoestructuras de Si resultantes formadas sobre un sustrato de hoja de grafito utilizando una solución de EC que comprende  $\text{SiHCl}_3$  0.05 M en  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ , con un voltaje aplicado de - 3 V frente al electrodo de referencia de Pt. Las FIGS. 16A - 16B muestran las nanoestructuras de Si resultantes formadas sobre un sustrato de hoja de grafito usando una solución de EC que comprende  $\text{SiHCl}_3$  0.05 M en  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ , con un voltaje aplicado de - 2.5 V frente al electrodo de referencia de Pt.

Las FIGS. 17A - 17B muestran las nanoestructuras de Si resultantes formadas sobre un sustrato de hoja de grafito utilizando una solución EC que comprende  $\text{SiCl}_4$  0.4 M en  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ , con un voltaje aplicado de - 3 V frente al electrodo de referencia de Pt. Las FIGS. 18A - 18B muestran las nanoestructuras de Si resultantes formadas sobre un sustrato de hoja de grafito utilizando una solución EC que comprende  $\text{SiCl}_4$  0.4 M en  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ , con un voltaje aplicado de - 3 V frente al electrodo de referencia de Pt. Las FIGS. 19A - 19C muestran las nanoestructuras de Si resultantes formadas sobre un sustrato de hoja de grafito utilizando una solución EC que comprende  $\text{SiCl}_4$  0.1 M en  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ , con un voltaje aplicado de - 3 V frente al electrodo de referencia de Pt. Las FIGS. 20A - 20B muestran las nanoestructuras de Si resultantes formadas sobre un sustrato de hoja de grafito utilizando una solución EC que comprende  $\text{SiCl}_4$  0.1 M en  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ , con un voltaje aplicado de - 3.2 V frente al electrodo de referencia de Pt. Las FIGS. 21A - 21B muestran las nanoestructuras de Si resultantes formadas sobre un sustrato de hoja de grafito usando una solución EC que comprende  $\text{SiCl}_4$  0.05 M en  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ , con un voltaje aplicado de - 3.1 V frente al electrodo de referencia de Pt. Las FIGS. 22A - 22B muestran las nanoestructuras de Si resultantes formadas sobre un sustrato de hoja de grafito usando una solución EC que comprende  $\text{SiCl}_4$  0.05 M en  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$ , con un voltaje aplicado de - 3 V frente al electrodo de referencia de Pt. Debido al hecho de que el precursor de  $\text{SiCl}_4$  hace que la deposición de Si sea más difícil de controlar, se prefiere un precursor de  $\text{SiHCl}_3$  sobre el  $\text{SiCl}_4$ .

Como apreciarán los expertos en la materia, las variaciones en la composición o concentración del precursor pueden dar lugar a cambios en el pH de la solución y/o la miscibilidad del precursor con el disolvente, afectando así la movilidad de los iones del material a depositar, y cambiando así las características del material depositado electroquímicamente. Como se explicó anteriormente, la composición o concentración del precursor se puede variar para controlar el tamaño, la forma, la morfología u otras características de las nanoestructuras depositadas electroquímicamente.

En realizaciones preferidas, se aplica un voltaje potencial constante a la EC durante el proceso de ECD. El voltaje potencial constante aplicado puede ser de - 2 V a - 3 V frente a un electrodo de referencia de platino. Preferiblemente, se aplica un voltaje de potencial constante de - 2.4 V a - 2.8 V en comparación con un electrodo de referencia de Pt. Estos intervalos de voltaje y corriente han sido optimizados para las realizaciones de proceso específicas mencionadas en este documento. En realizaciones preferidas, una corriente continua constante de 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$  a 8  $\text{mA}/\text{cm}^2$  se aplica a la EC durante el proceso de ECD. Preferiblemente, se aplica una corriente continua constante a 0.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  a 1.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . En realizaciones preferidas, la reacción se detiene cuando la corriente medida cae por debajo de 100 mA. En ciertas realizaciones, la estructura y el tamaño del depósito de Si se pueden ajustar cambiando el potencial/corriente de deposición. Sin embargo, como entenderán los expertos en la técnica, el voltaje y la corriente aplicados se pueden variar con la selección de los materiales de sustrato, precursores, electrolitos de celdas electrolíticas, etc. Dichas variaciones están incluidas en la presente invención.

Los perfiles de voltaje y corriente son importantes para controlar la morfología de Si durante el proyecto de ECD. En realizaciones preferidas, el proceso de ECD incluye aplicar un potencial constante de - 2.5 V a - 3 V durante tres horas a temperatura ambiente. En un ejemplo de realización, el potencial aplicado para ECD de Si puede determinarse a partir del pico de reducción de Si obtenido utilizando voltamperometría de barrido lineal a una velocidad de barrido de 5  $\text{mV}/\text{s}$ . La FIG. 45A muestra el perfil de corriente y voltaje para  $\text{SiHCl}_3$  0.5 M disuelto en un disolvente de PC a una velocidad de barrido de 5  $\text{mV}/\text{s}$ , y la FIG. 45B muestra el perfil de corriente y voltaje para  $\text{SiCl}_4$  0.5 M disuelto en un disolvente  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$  con un voltaje constante aplicado de 5  $\text{mV}/\text{s}$ . El potencial de reducción de Si se puede determinar a partir de los gráficos de las Figs. 45A y 45B. La FIG. 46 muestra los perfiles de corriente para ECD de  $\text{SiHCl}_3$  0.1 M 4672 disuelto en un disolvente  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$  con un potencial constante de - 2.5 V y  $\text{SiCl}_4$  0.1 M 4674 disuelto en una disolvente  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$  con un potencial constante de - 3 V.

Los métodos de ECD de la presente invención se pueden realizar a bajas temperaturas, tales como temperatura ambiente. En realizaciones preferidas, la ECD de nanoestructuras que comprenden al menos un material activo se realiza a 80 °C o menos, 70 °C o menos, 60 °C o menos, 50 °C o menos, temperatura ambiente o temperatura ambiente.

En ciertas realizaciones, el proceso de ECD incluye controlar uno o más del voltaje potencial, la corriente y la concentración del precursor y electrolito, y la temperatura para controlar el tamaño y/o la estructura de los materiales activos depositados electroquímicamente.

Como entenderán los expertos en la materia, la estructura y el tamaño de las nanoestructuras de material activo se pueden ajustar cambiando la temperatura de funcionamiento del proceso de ECD. En realizaciones preferidas, el proceso de ECD se realiza a temperatura ambiente. En realizaciones preferidas, el proceso de ECD se realiza a presión atmosférica y temperatura ambiente.

- 5 En realizaciones preferidas, la reacción se detiene cuando la corriente medida cae por debajo de 100 mA. El tiempo de reacción de ECD se puede realizar durante un período de 1 - 3 horas, lo más preferiblemente de 2 - 3 horas.

En realizaciones preferidas, la solución de EC 4704 se somete a una o más fuerzas que dan como resultado el movimiento del fluido durante el proceso de ECD. Por ejemplo, como se muestra en la FIG. 47, la solución de EC 4704 se puede agitar, por ejemplo, usando una placa de agitación magnética 4776 y un imán 4778 dentro de la celda  
10 electrolítica. En ciertas realizaciones, el movimiento fluido 4780 de la solución 4704 en la EC proporciona una dispersión uniforme del precursor de Si en la solución.

En otras realizaciones, el movimiento del fluido varía en diferentes regiones del electrodo de trabajo, lo que da como resultado una concentración de Si variada o una deposición de Si variada sobre el sustrato del electrodo de trabajo. Por ejemplo, se pueden aplicar diferentes velocidades de flujo a la solución en diferentes regiones del sustrato. En  
15 aún otras realizaciones, el flujo de fluido puede ser pulsado para proporcionar cambios dependientes del tiempo en el caudal de fluido en la solución electrolítica. En otra clase de realizaciones (no mostradas en las figuras), la celda electrolítica puede incluir un canal de flujo para que el fluido ingrese al contenedor de EC en un lugar y salga del contenedor en un lugar diferente, por lo que el fluido fluye más allá del sustrato del electrodo de trabajo.

En una clase de realizaciones, como se muestra en la FIG. 48, la celda electrolítica comprende una primera región 4882 y una segunda región 4884, en la que la primera y la segunda regiones están separadas por un separador poroso 4883. La solución precursora 4804 fluye libremente a través del separador 4883 para permitir la deposición de uno o  
20 más materiales activos sobre el sustrato de partículas 4815 (por ejemplo, polvo de grafito). El separador 4883 puede incluir un material aislante tal como un aislador polimérico o cerámico poroso, o el separador 4883 puede incluir un material metálico tal como un separador de cobre poroso.

En otra clase de realizaciones, como se muestra en la FIG. 49, un sustrato de partículas 4915 está dispuesto dentro de un electrodo de trabajo poroso 4906. Por ejemplo, un material de sustrato que comprende polvo de grafito puede disponerse dentro de un bolsillo 4906b del electrodo de trabajo de malla de Cu poroso 4906. Los iones de material activo solvatados (por ejemplo, iones de Si) pueden fluir libremente a través del electrodo de trabajo poroso 4906. Por  
25 ejemplo, esta realización se puede usar para formar las estructuras de ánodo descritas anteriormente en las FIGS. 26A - 27B y 30A - 31D.

En otra clase general de realizaciones, la ECD de una o más nanoestructuras de material activo en un colector de corriente o sustrato de material activo se puede controlar ajustando la temperatura o la corriente eléctrica de la solución, el sustrato y/o el electrodo de trabajo en diferentes regiones del sustrato de ECD.

En otra clase general de realizaciones, las nanoestructuras de material activo se someten a uno o más procedimientos de litiación previa o litiación previa y deslitiación antes de formar el ánodo de LIB. Preferiblemente, dicha litiación previa o litiación previa y deslitiación se puede realizar en una celda electrolítica, que incluye la misma EC utilizada para depositar las nanoestructuras de material activo utilizando ECD o una EC diferente de la EC de deposición de material activo. En realizaciones preferidas, el proceso de ECD comprende además litiar las nanoestructuras depositadas electroquímicamente después del proceso de ECD. En un ejemplo de realización, este proceso incluye proporcionar  
35 una solución que comprende un precursor de litio disuelto en al menos un disolvente en la celda electrolítica y aplicar un voltaje potencial a la celda electrolítica para reducir el litio, en la que los átomos de litio se alean con las nanoestructuras del material activo (p. ej., nanoestructuras de Si), dando como resultado la litiación de las nanoestructuras. Posteriormente, las nanoestructuras y los materiales del sustrato se pueden formar en un ánodo de LIB que comprende nanoestructuras de material activo previamente litiadas (o previamente litiadas y deslitiadas). La  
40 solución de precursor de litio puede comprender al menos un material precursor de sal de litio que incluye hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ) y/o bis(oxatolato)borato de litio ( $\text{LiBOB}$ ).

## REIVINDICACIONES

1. Un método para formar una estructura de material activo compuesto para un componente de ánodo de batería de iones de litio (LIB), comprendiendo el método:

5 disponer una estructura de sustrato poroso que comprende polvo de grafito sobre una hoja de cobre (Cu) o níquel (Ni), estando el polvo de grafito en forma de una pluralidad de partículas de grafito que tienen un tamaño promedio de 1 micrómetro a 50 micrómetros;

depositar una pluralidad de nanohilos discretos que contienen silicio directamente sobre una o más superficies de las partículas de grafito en una celda electrolítica mediante un proceso de deposición electroquímica, realizándose dicho depósito sin el uso de una plantilla de crecimiento para permitir la formación epitaxial de los nanohilos que contienen silicio de acuerdo con la estructura cristalina natural,

10 en el que la celda electrolítica comprende un electrodo de corriente electroquímicamente estable como ánodo de EC, la estructura de sustrato poroso como cátodo de EC y un electrodo de referencia;

en el que los nanohilos se forman directamente sobre una o más superficies de las partículas de grafito mediante la reducción de uno o más materiales precursores que contienen silicio (Si) disueltos en una solución electrolítica contenida en la celda electrolítica a una temperatura de funcionamiento igual o inferior a 80 °C; y

15 en el que, tras la formación, la pluralidad de nanohilos discretos que contienen silicio exhibe al menos un 95 % de cristalinidad y están en contacto físico directo con una o más superficies de las partículas de grafito.

2. El método de la reivindicación 1, en el que la disposición comprende además recubrir el polvo de grafito sobre la hoja de cobre (Cu) o níquel (Ni) utilizando uno o más materiales aglutinantes adhesivos.

20 3. El método de la reivindicación 2, en el que el uno o más materiales aglutinantes adhesivos incluye o incluyen uno o más de carboximetilcelulosa (CMC), fluoruro de polivinilideno (PVDF), caucho de estireno butadieno (SBR) y ácido poliacrílico (PAA).

4. El método de la reivindicación 1, en el que uno o más precursor o precursores que contienen Si contiene o contienen triclorosilano ( $\text{SiHCl}_3$ ) y/o tetracloruro de silicio ( $\text{SiCl}_4$ ).

25 5. El método de la reivindicación 1, en el que la solución electrolítica comprende  $\text{P}_{1,4}\text{TFSI}$  o  $\text{H}_2\text{O DI}$ .

6. El método de la reivindicación 1, en el que depositar comprende además controlar uno o más de

(a) el voltaje potencial entre el ánodo de EC y el cátodo de EC,

(b) la corriente entre el ánodo de EC y el cátodo de EC,

(c) la concentración de precursor que contiene Si,

30 (d) la concentración de electrolito, y

(e) la temperatura de funcionamiento

durante el proceso de deposición electroquímica para ajustar el tamaño y la estructura de los nanohilos que contienen silicio.

35 7. El método de la reivindicación 3, en el que la concentración de triclorosilano ( $\text{SiHCl}_3$ ) en la solución electrolítica está entre 0.1 M y 1 M.

8. El método de la reivindicación 3, en el que la concentración de tetracloruro de silicio ( $\text{SiCl}_4$ ) en la solución electrolítica está entre 0.05 M a 0.5 M.

9. El método de la reivindicación 1, en el que la deposición comprende además aplicar a la celda electrolítica un voltaje potencial constante entre -2 V y -3 V con respecto al electrodo de referencia durante el proceso de deposición electroquímica.

10. El método de la reivindicación 1, en el que la deposición comprende además aplicar a la celda electrolítica un voltaje potencial constante entre -2.4 V y -2.8 V con respecto al electrodo de referencia durante el proceso de deposición electroquímica.

45 11. El método de la reivindicación 1, en el que la deposición comprende además aplicar a la celda electrolítica una corriente continua constante establecida en un valor entre 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$  a 8  $\text{mA}/\text{cm}^2$  durante el proceso de deposición electroquímica.

12. El método de la reivindicación 1, en el que la deposición comprende además aplicar a la celda electrolítica una corriente continua constante establecida en un valor entre 0.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  a 1.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  durante el proceso de deposición electroquímica.

50 13. El método de la reivindicación 1, en el que la pluralidad de nanohilos discretos que contienen silicio presenta menos del 5% de impurezas tras la formación.

14. El método de la reivindicación 1, en el que el polvo de grafito comprende al menos uno de partículas de grafito natural, partículas de grafito sintético o una combinación de las mismas.
15. El método de la reivindicación 1, en el que la temperatura de operación durante el proceso de deposición electroquímica es igual o menor a 50 °C.
- 5 16. El método de la reivindicación 1, en el que la temperatura de funcionamiento durante el proceso de deposición electroquímica es igual a la temperatura ambiente.
17. El método de la reivindicación 1, que comprende además la formación de un componente de ánodo de LIB que comprende la estructura de sustrato poroso y la pluralidad de nanohilos discretos que comprenden silicio formados y depositados sobre el mismo.
- 10 18. El método de la reivindicación 17, que comprende además litiar la pluralidad de nanohilos discretos que contienen silicio antes de formar el componente de ánodo de LIB.
19. El método de la reivindicación 18, en el que la litiación se realiza por reducción de un precursor de litio disuelto en al menos un disolvente en la celda electrolítica.
- 15 20. El método de la reivindicación 19, en el que el precursor de litio comprende hexafluorofosfato de litio (LiPF<sub>6</sub>) y/o bis(oxalato)borato de litio (LiBOB).

ESTADO DE LA TÉCNICA

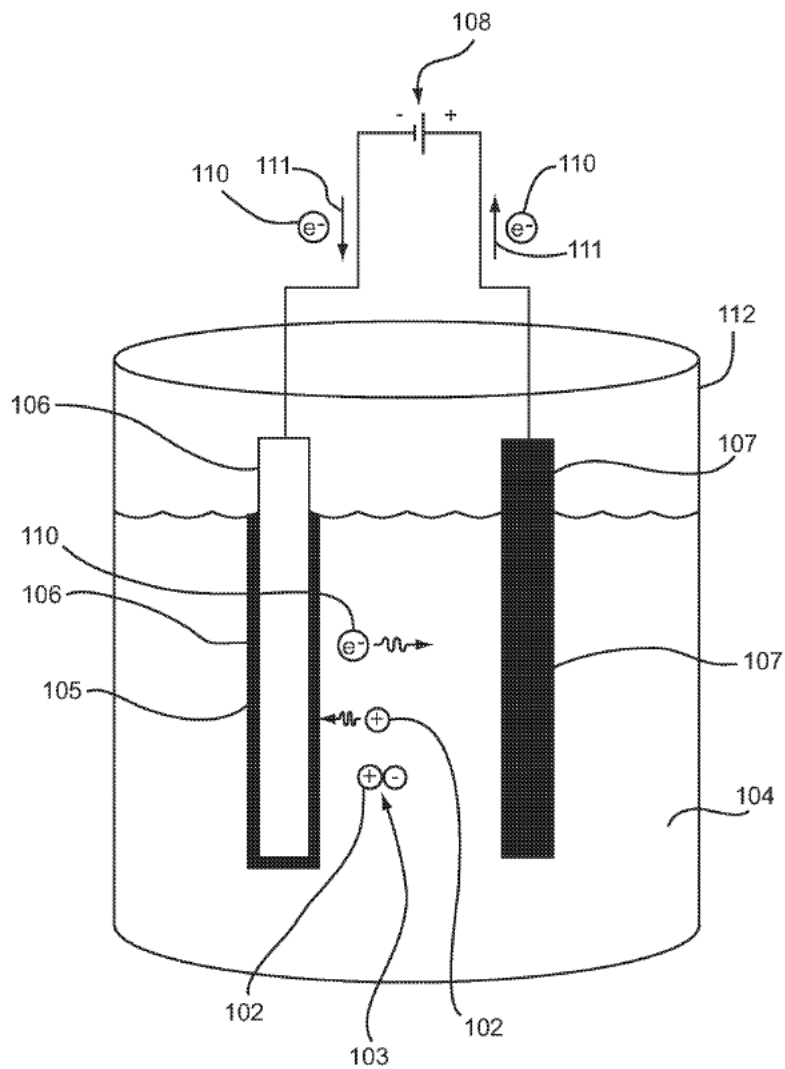


Fig. 1A



ESTADO DE LA TÉCNICA

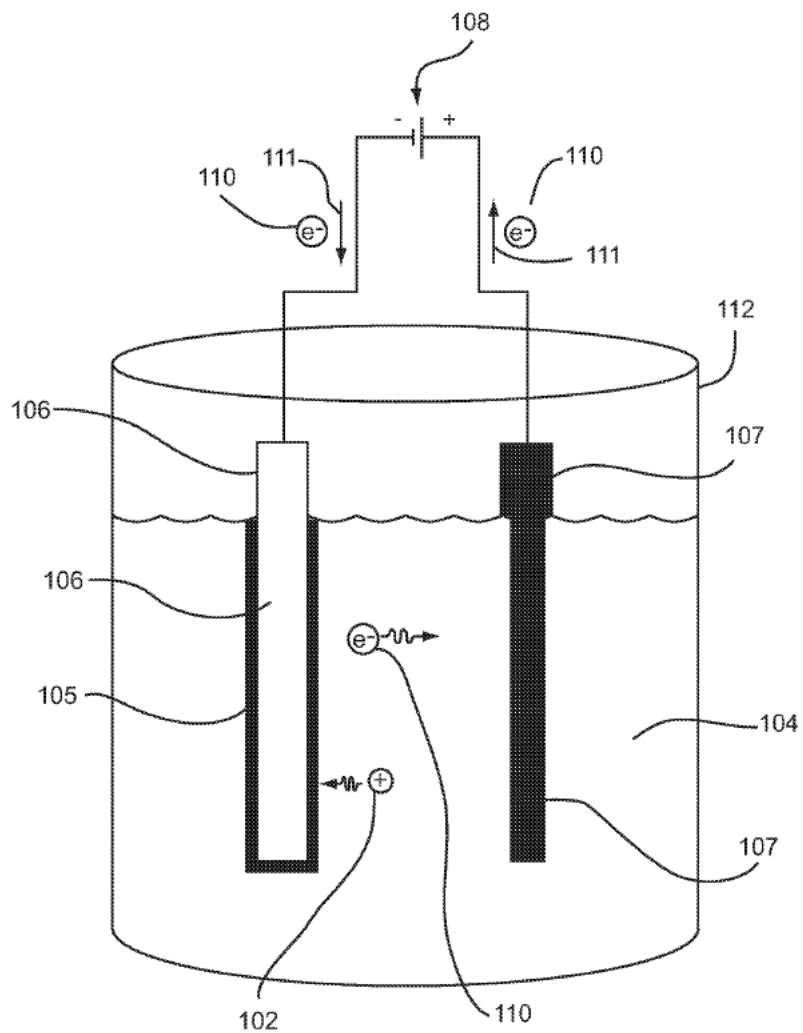


Fig. 1B

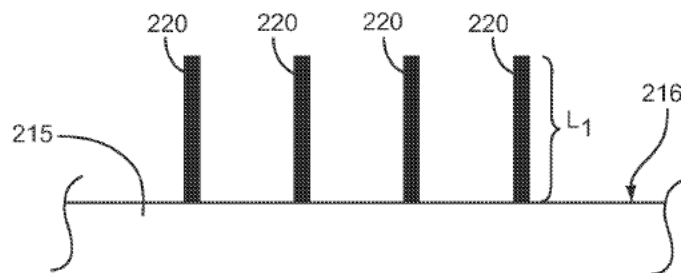


Fig. 2A

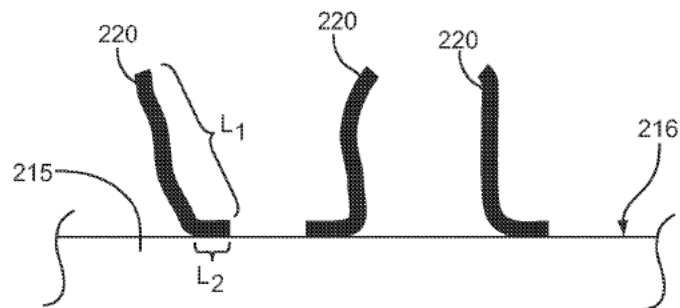


Fig. 2B

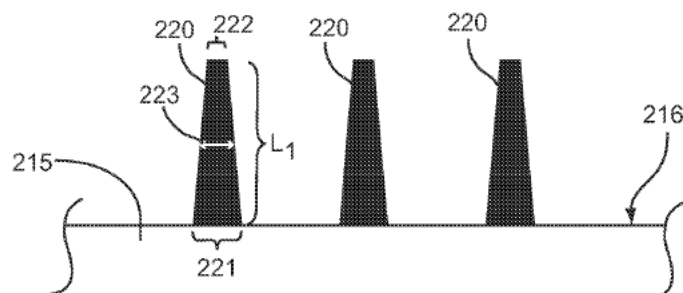


Fig. 2C

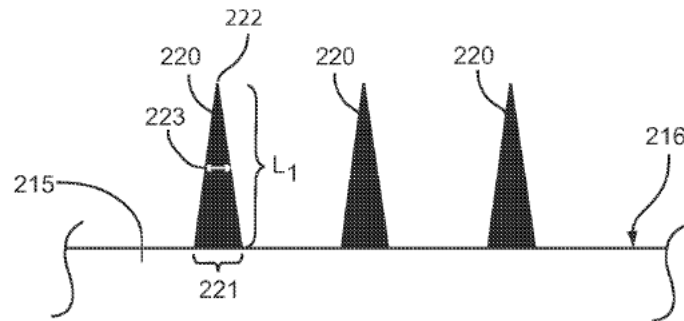


Fig. 2D

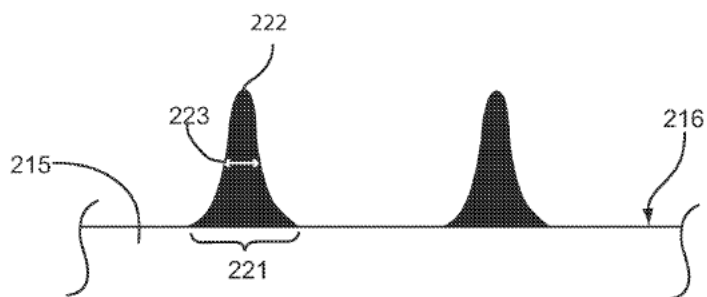


Fig. 2E

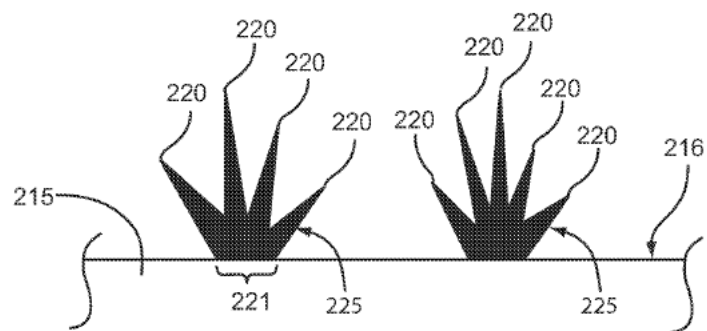


Fig. 2F

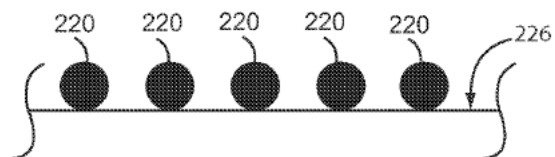


Fig. 2G

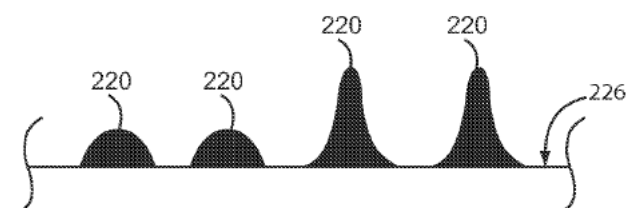


Fig. 2H

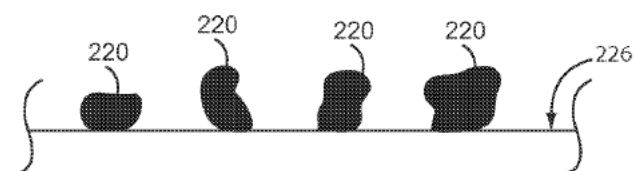


Fig. 2I

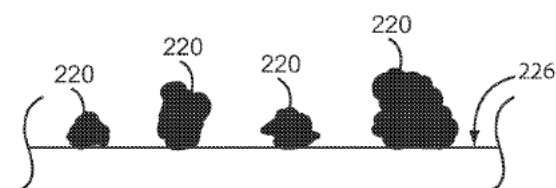


Fig. 2J

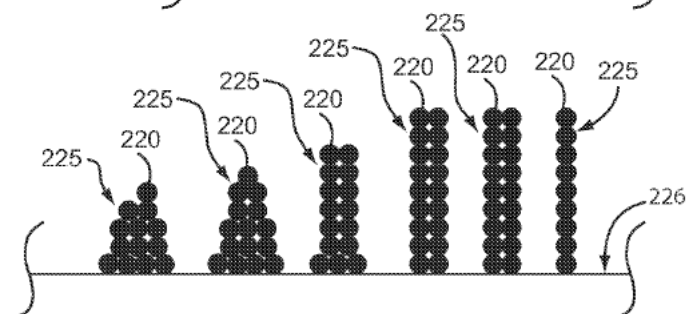
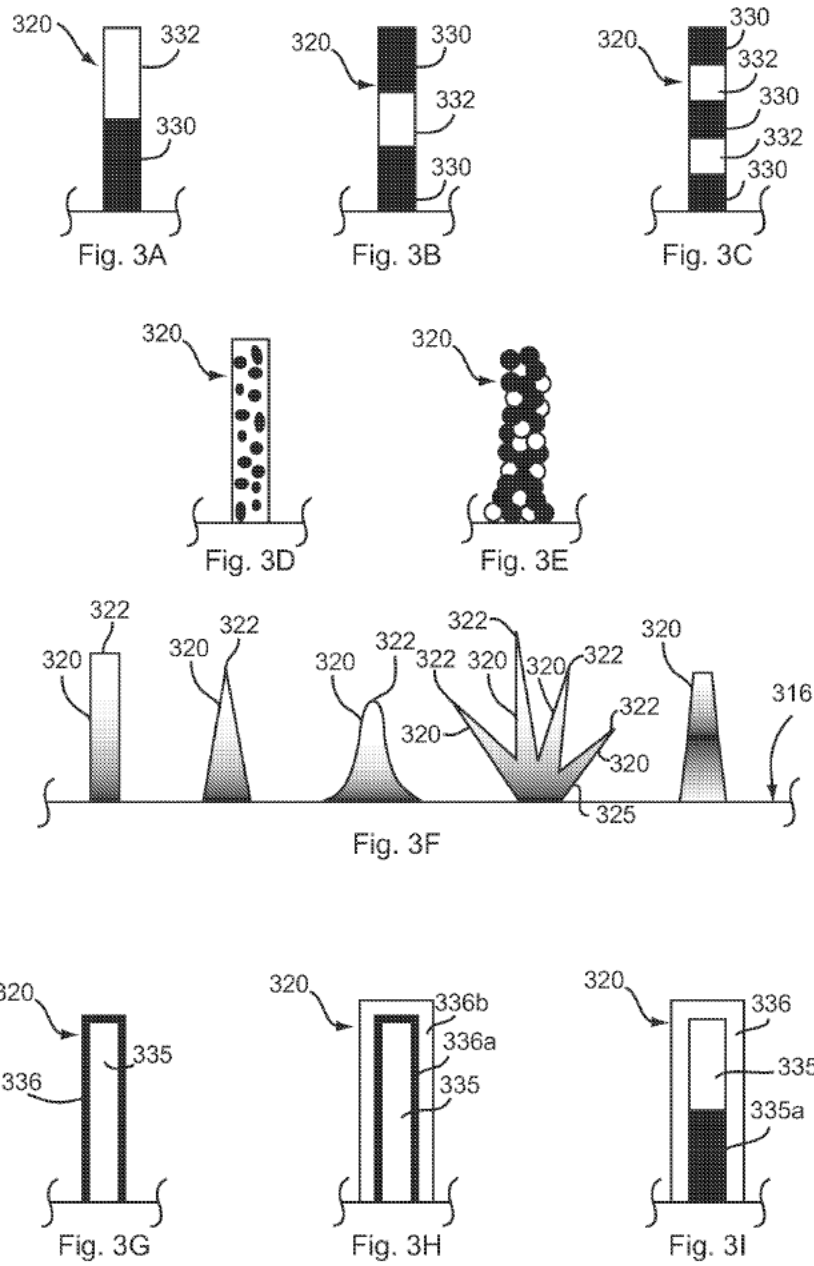


Fig. 2K



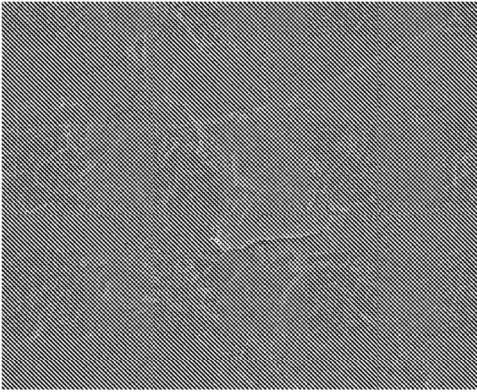


Fig. 4A

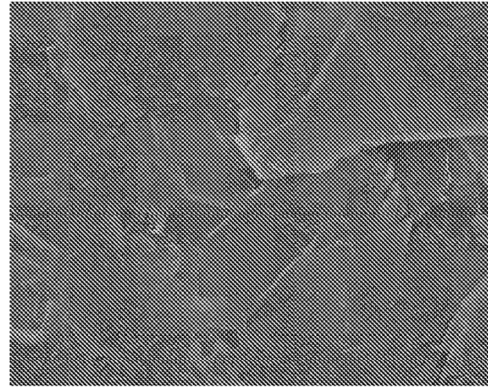


Fig. 4B

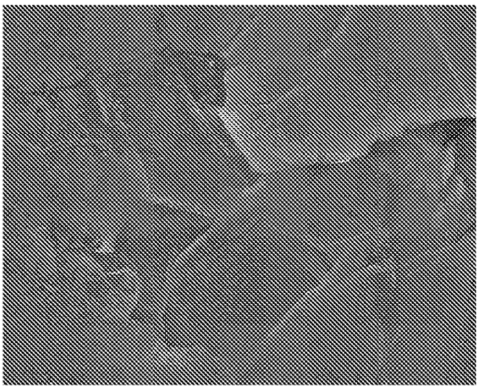


Fig. 4C

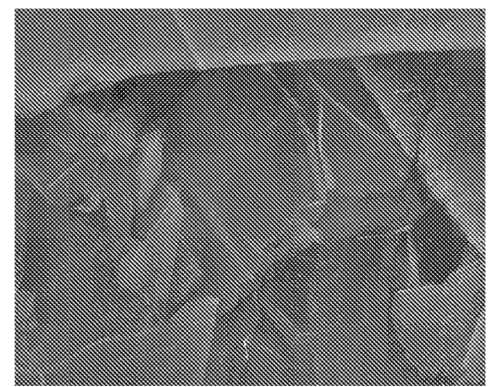


Fig. 4D

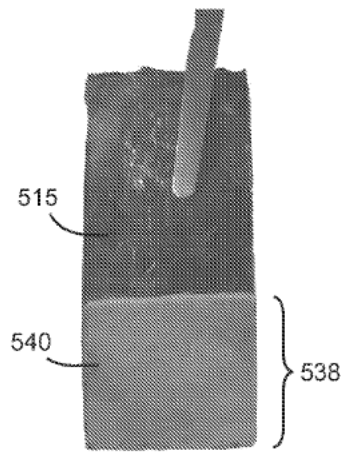


Fig. 5A

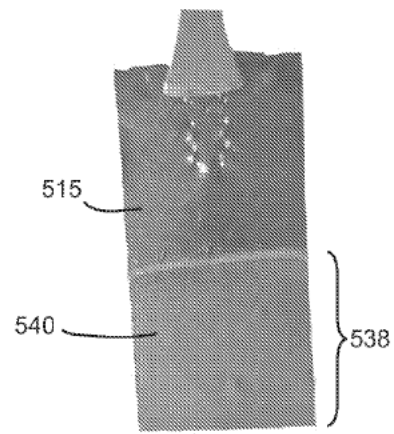


Fig. 5B

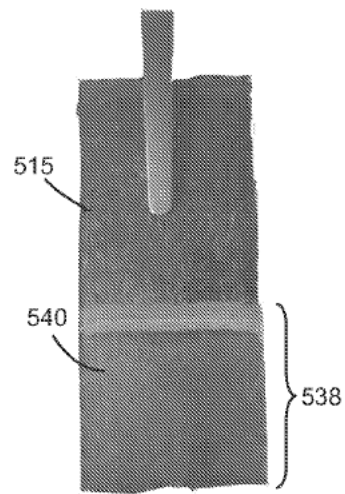


Fig. 5C



Fig. 6A

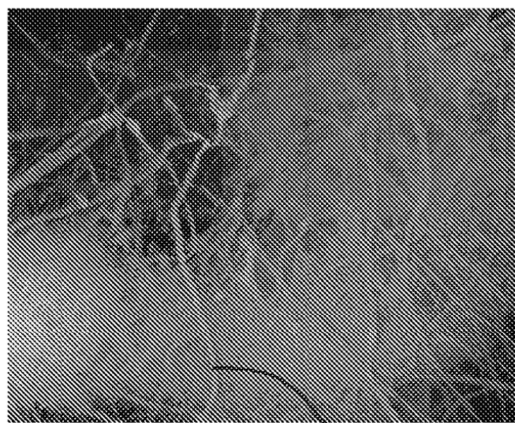


Fig. 6B

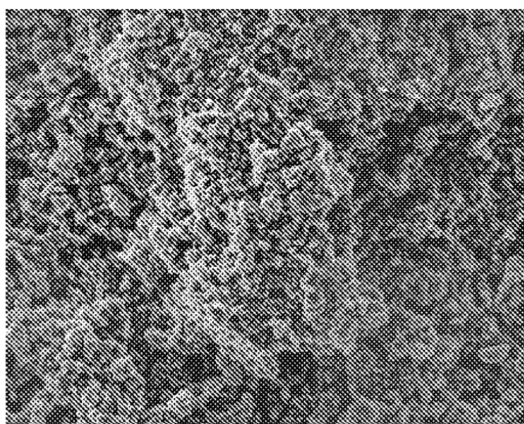


Fig. 7A

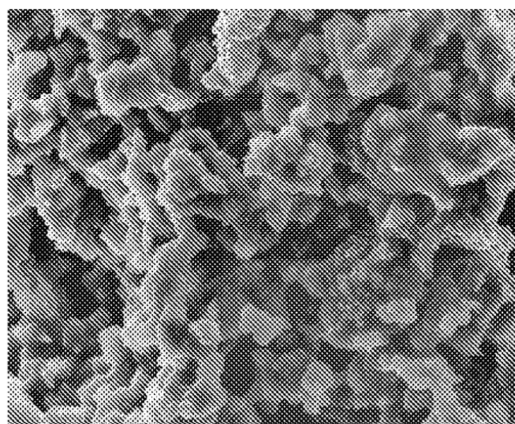


Fig. 7B

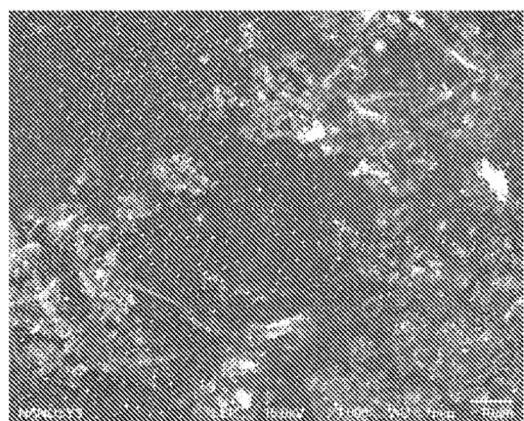


Fig. 8A

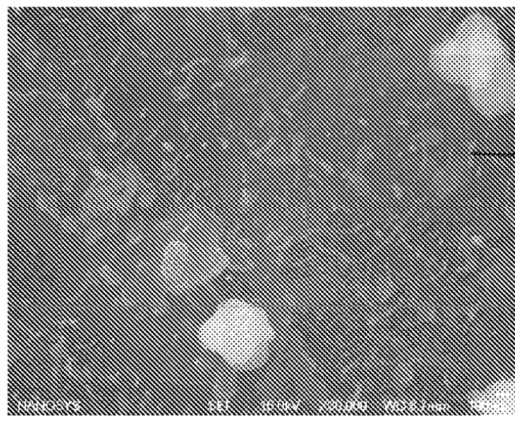


Fig. 8B



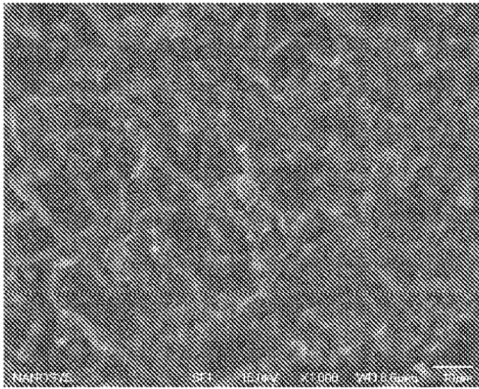


Fig. 9A

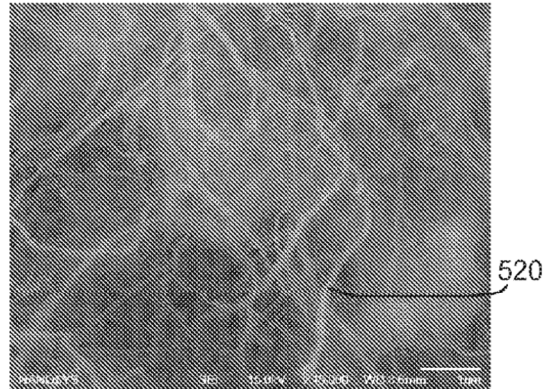


Fig. 9B

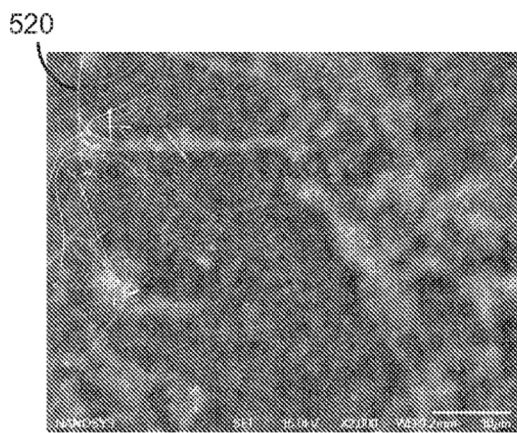


Fig. 10A

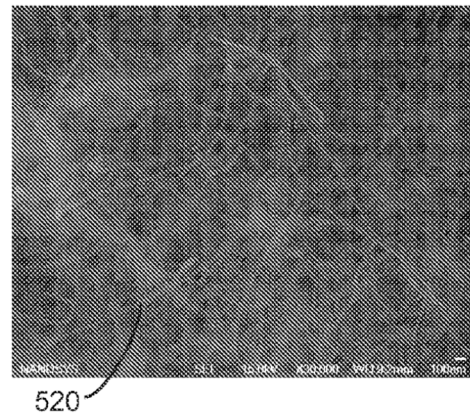


Fig. 10B

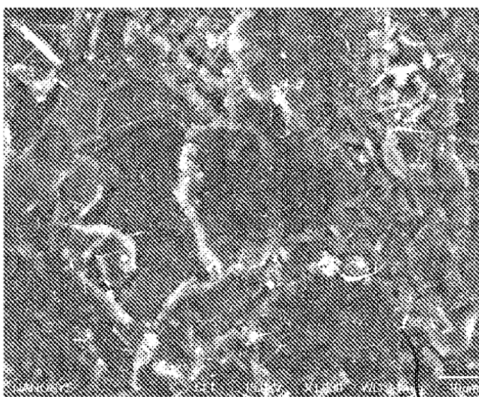


Fig. 11A

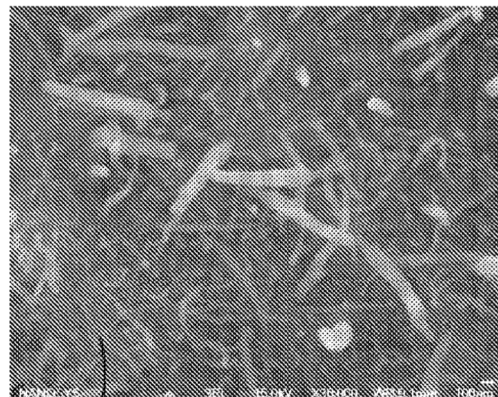


Fig. 11B

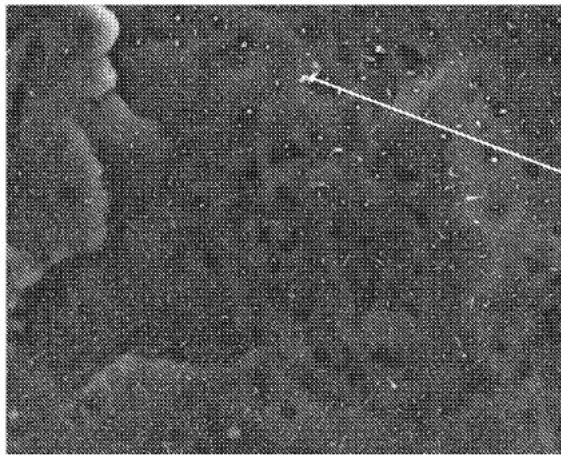


Fig. 12A

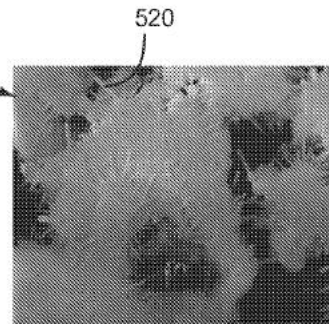


Fig. 12B

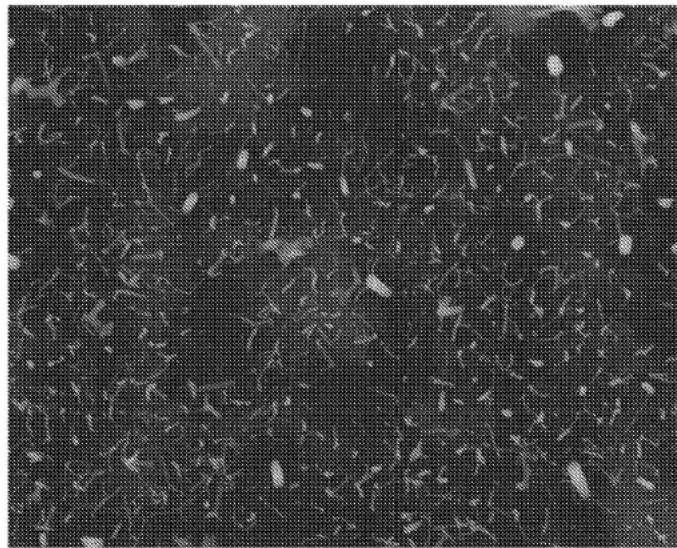


Fig. 12C

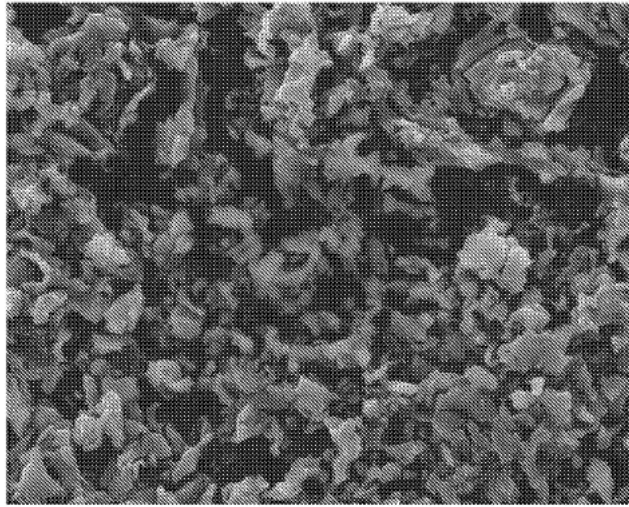


Fig. 13A

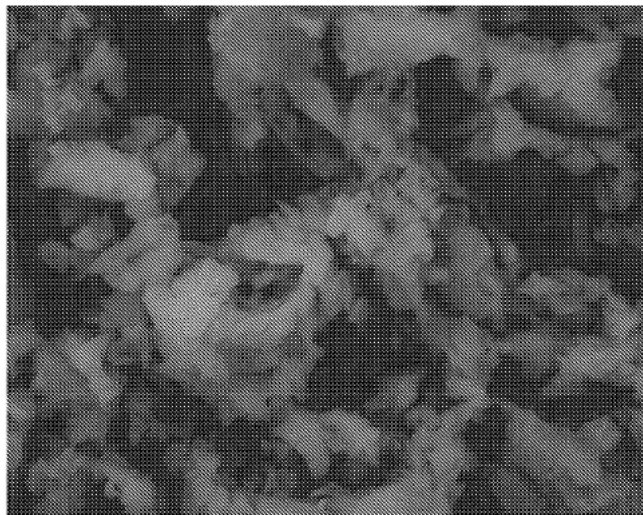


Fig. 13B

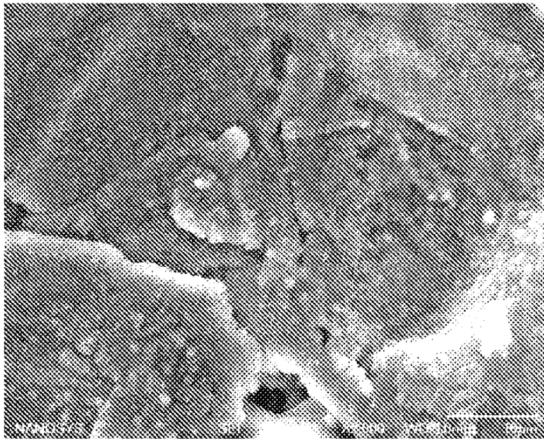


Fig. 14A

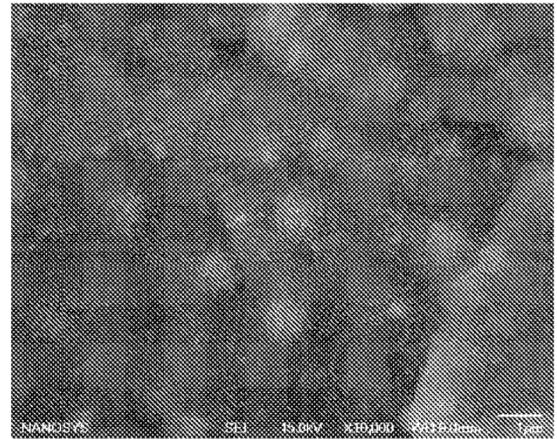


Fig. 14B

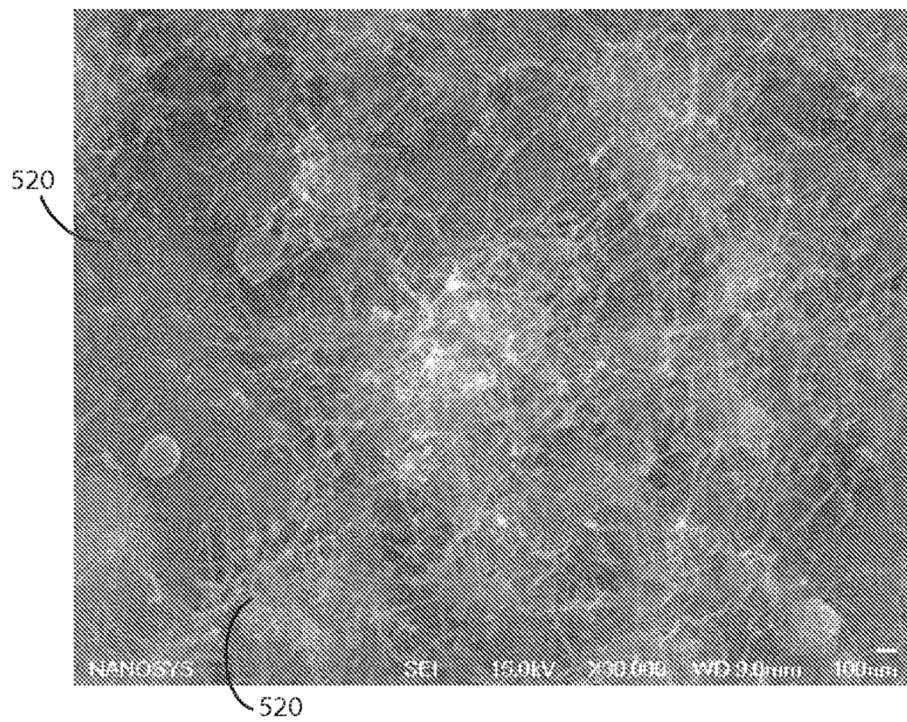


Fig. 14C



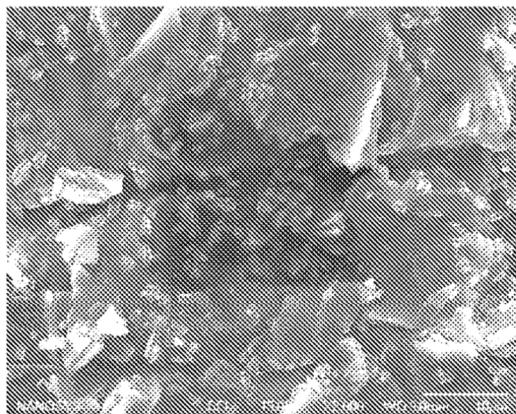


Fig. 15A

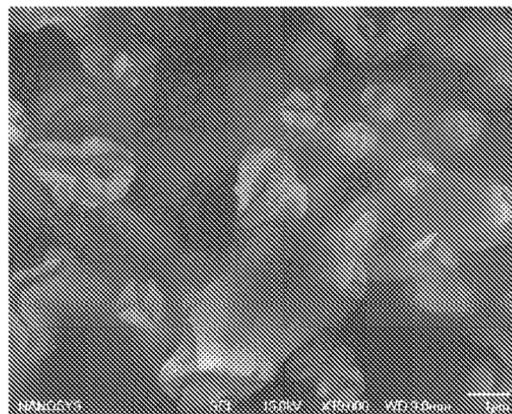


Fig. 15B

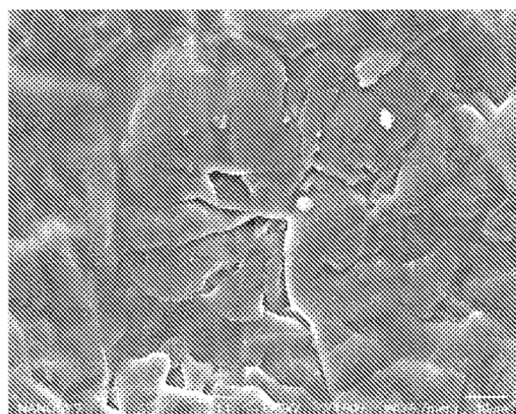


Fig. 16A

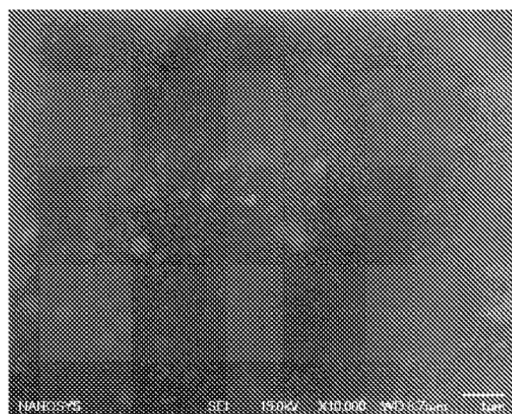


Fig. 16B

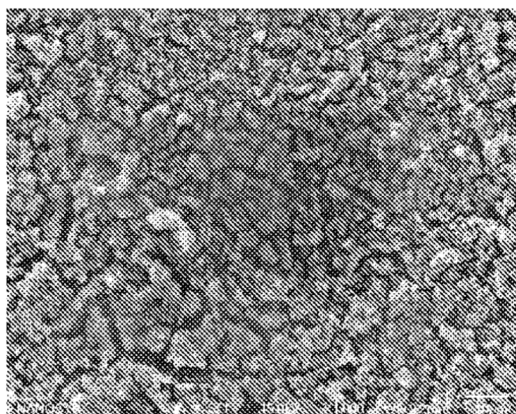


Fig. 17A

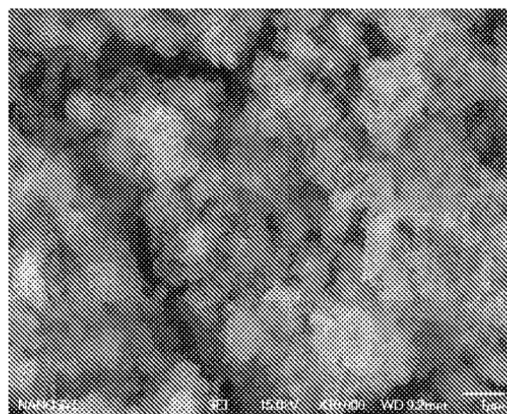


Fig. 17B

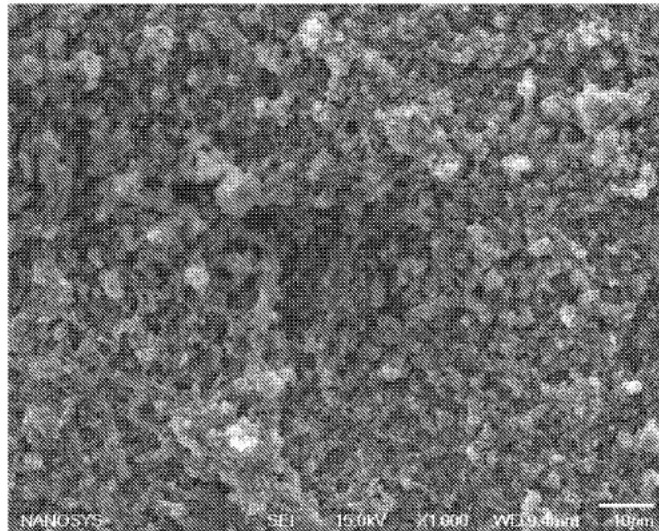


Fig. 18A

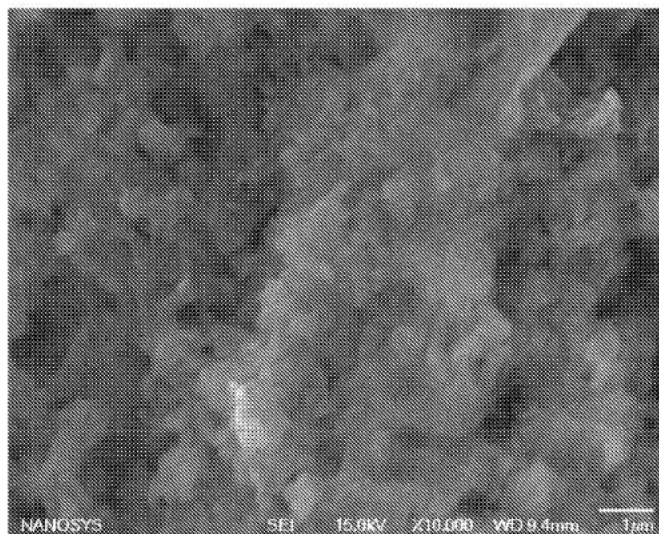


Fig. 18B

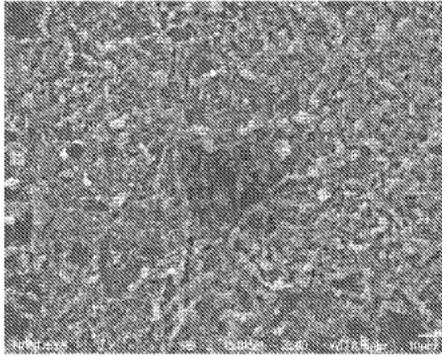


Fig. 19A

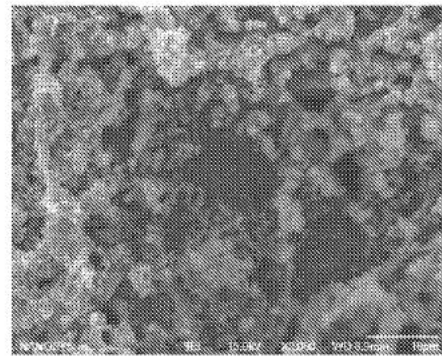


Fig. 19B

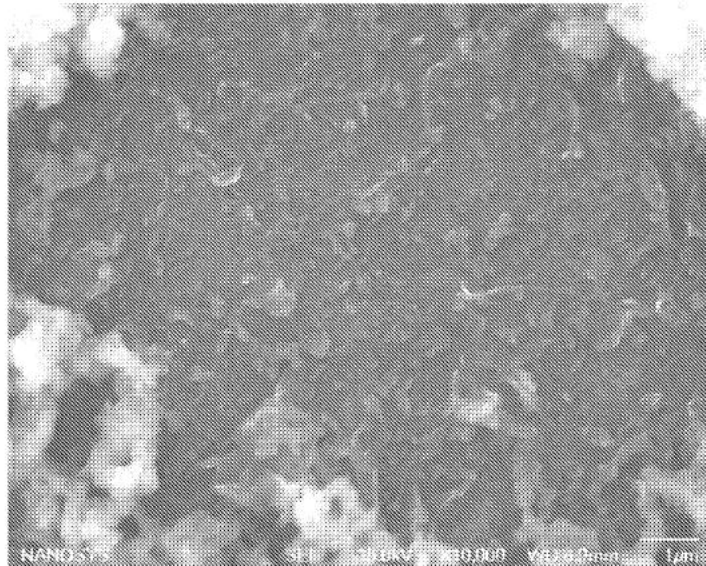


Fig. 19C

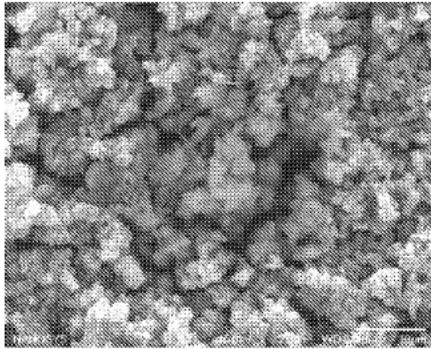


Fig. 20A

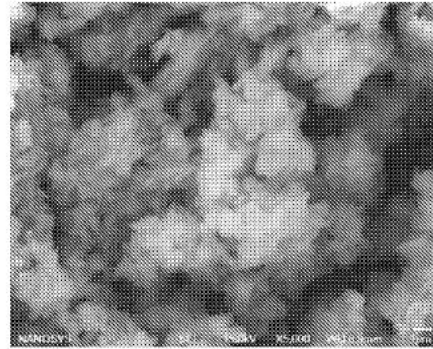


Fig. 20B

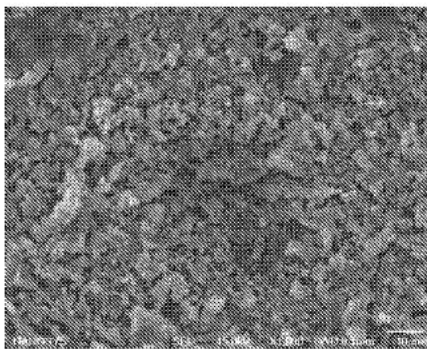


Fig. 21A

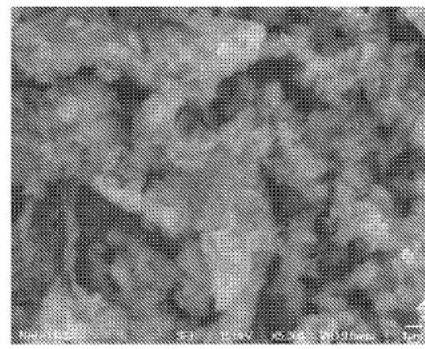


Fig. 21B

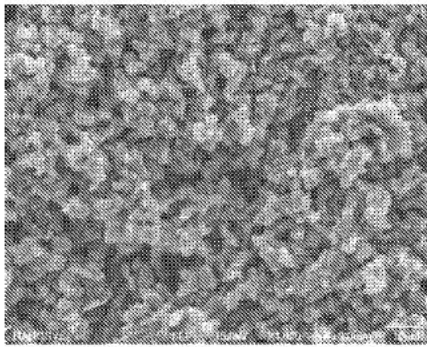


Fig. 22A

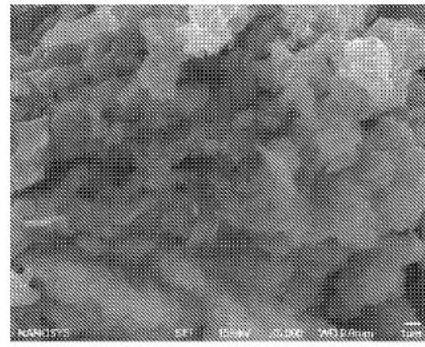


Fig. 22B



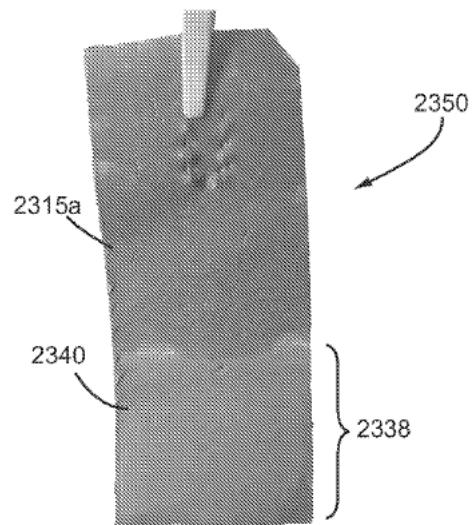


Fig. 23

Fig. 24A

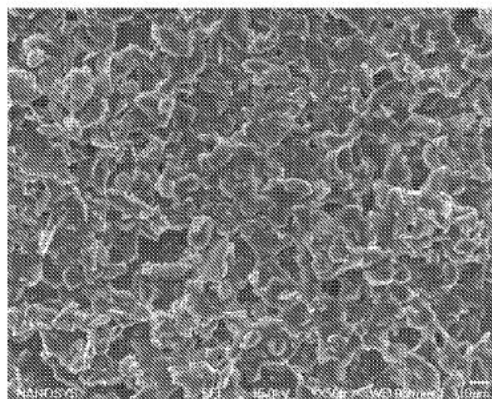


Fig. 24B

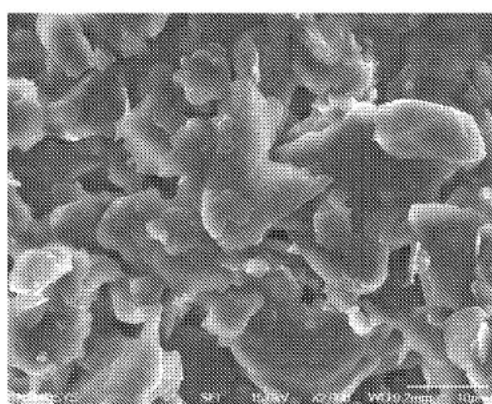
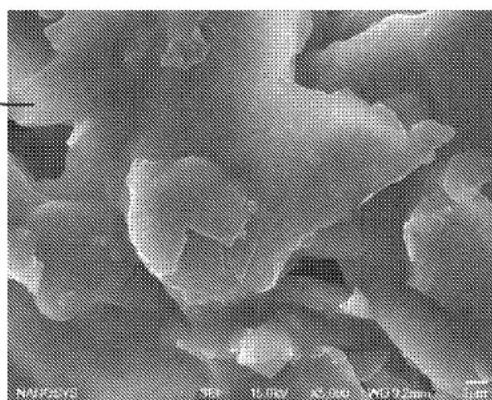


Fig. 24C

2415b



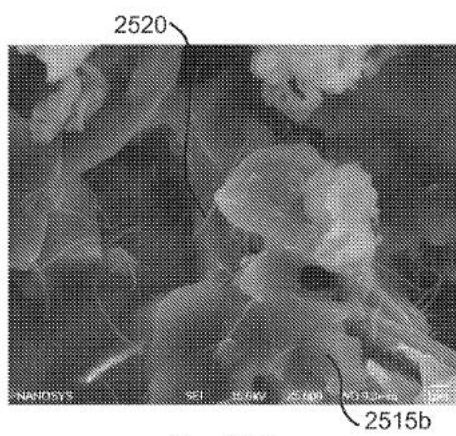


Fig. 25A

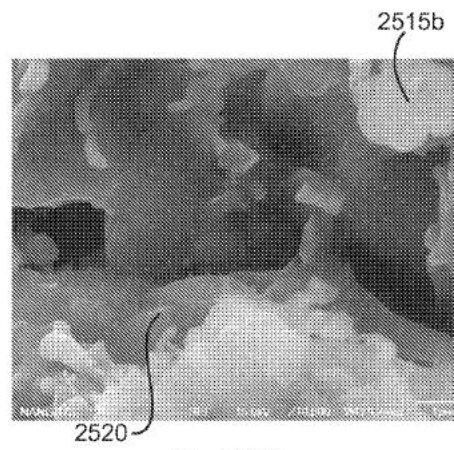


Fig. 25B

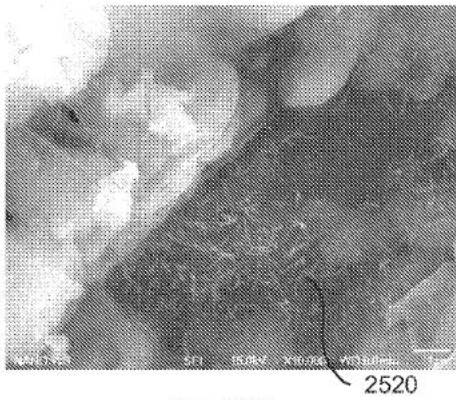


Fig. 25C

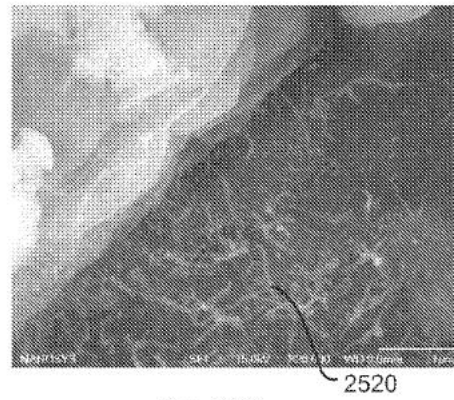


Fig. 25D

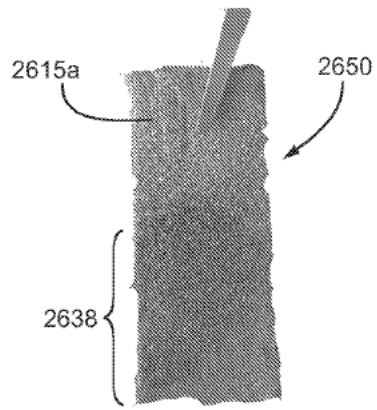


Fig. 26A

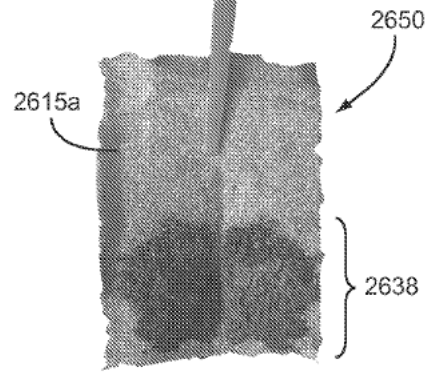


Fig. 26B

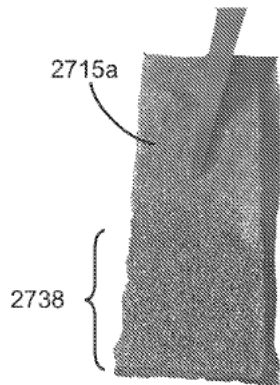


Fig. 27A

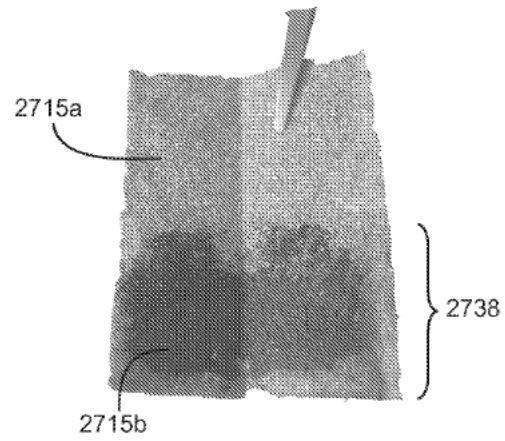


Fig. 27B

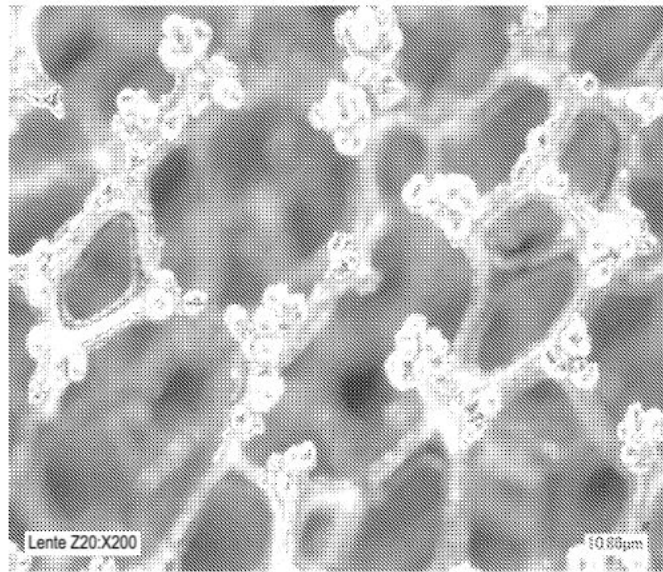


Fig. 28

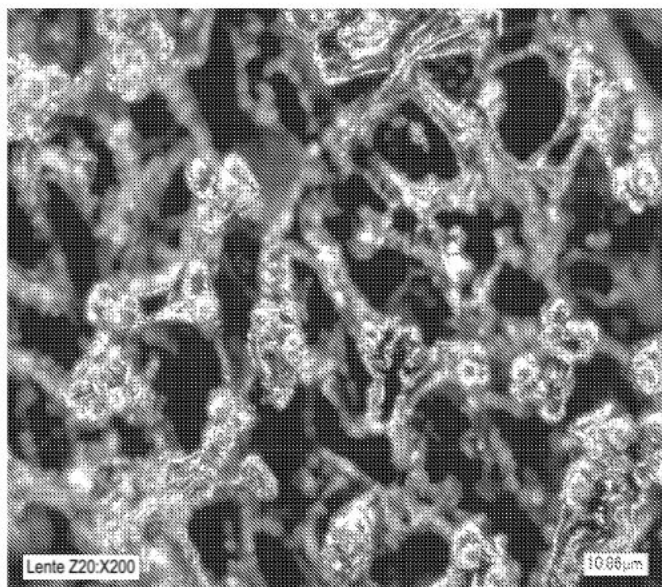


Fig. 29

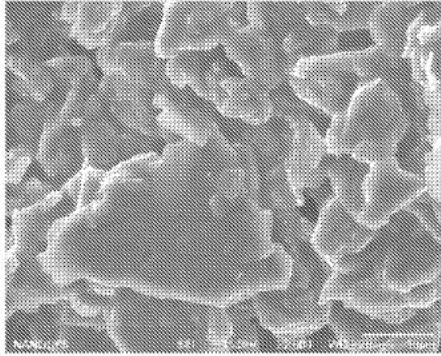


Fig. 30A

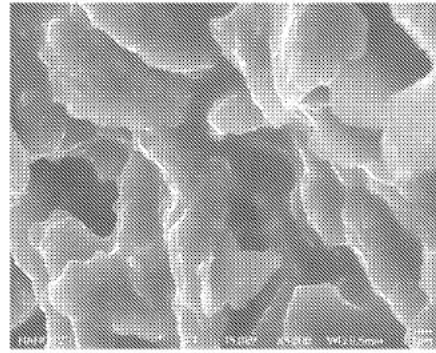


Fig. 30B

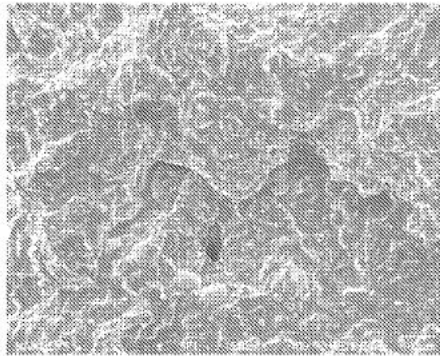


Fig. 30C

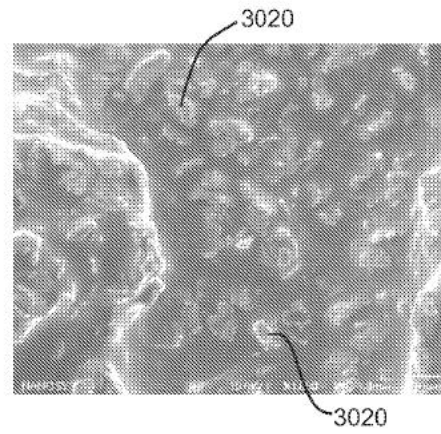


Fig. 30D

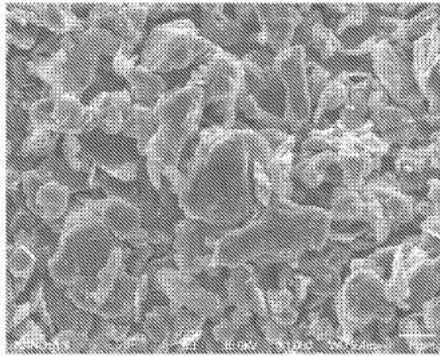


Fig. 31A

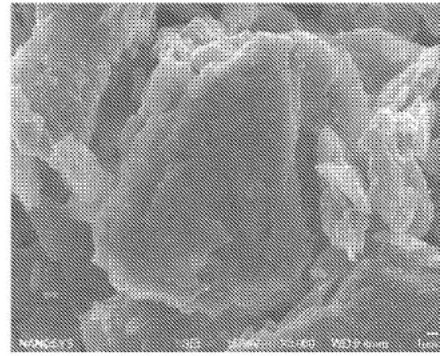


Fig. 31B

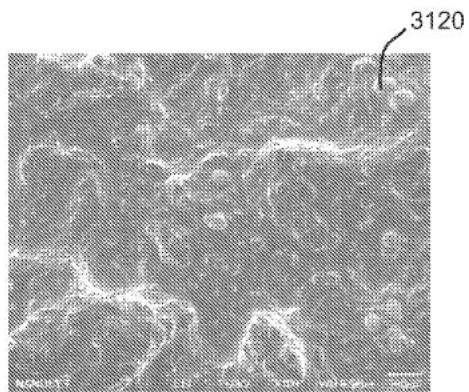


Fig. 31C

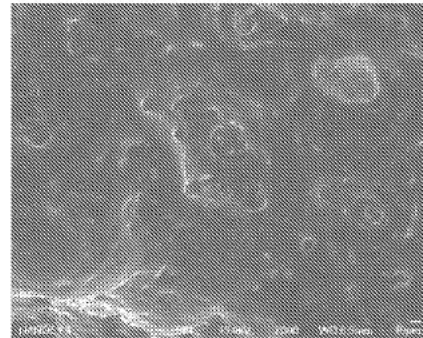


Fig. 31D



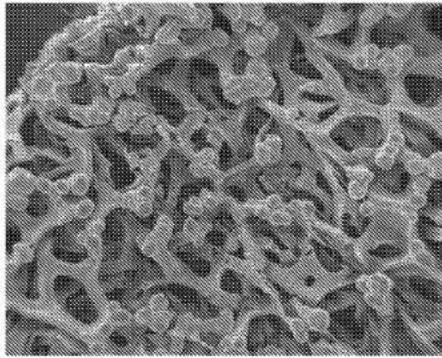


Fig. 32A

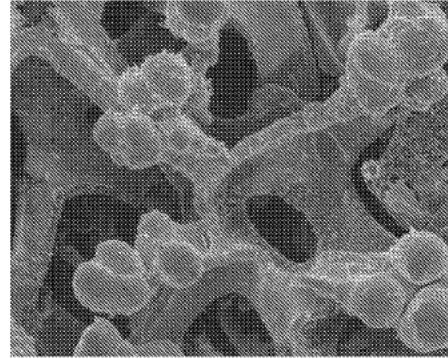


Fig. 32B

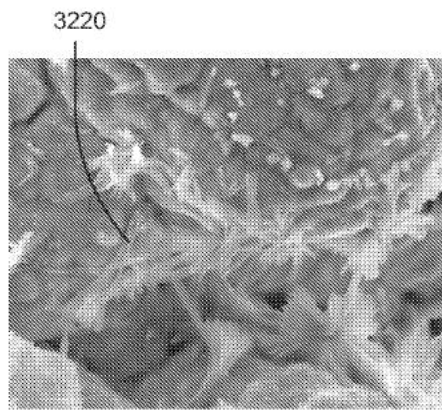


Fig. 32C

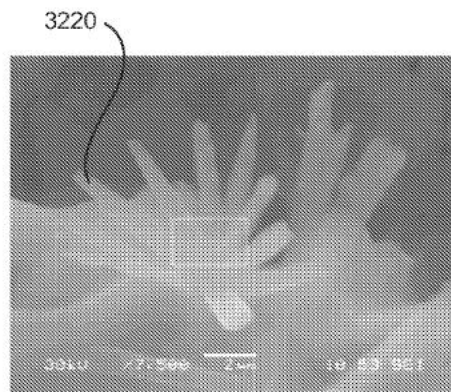


Fig. 32D



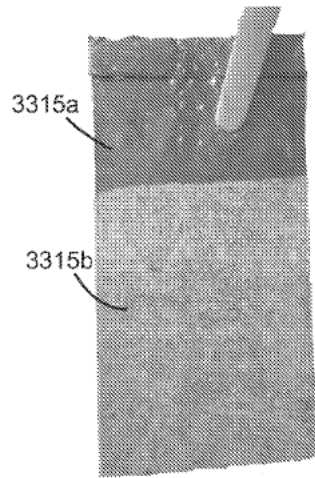


Fig. 33

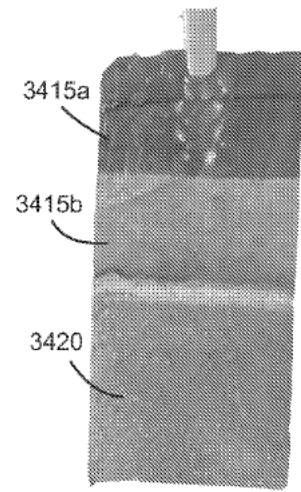


Fig. 34

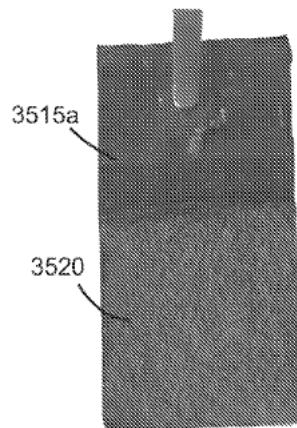


Fig. 35

Fig. 36A

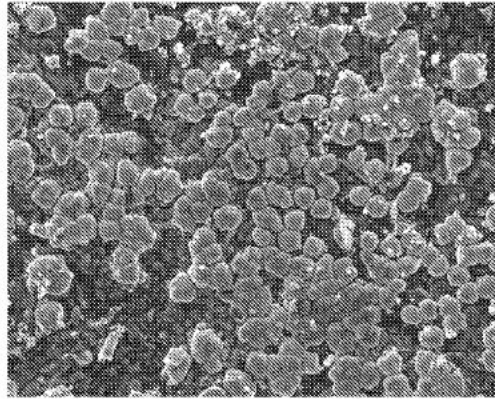


Fig. 36B

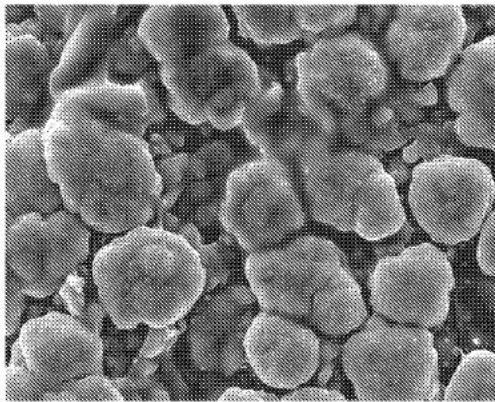


Fig. 36C

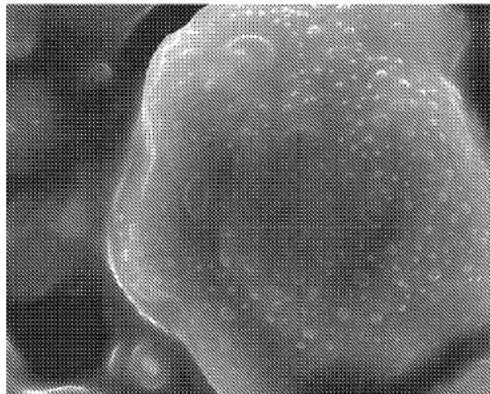


Fig. 37A

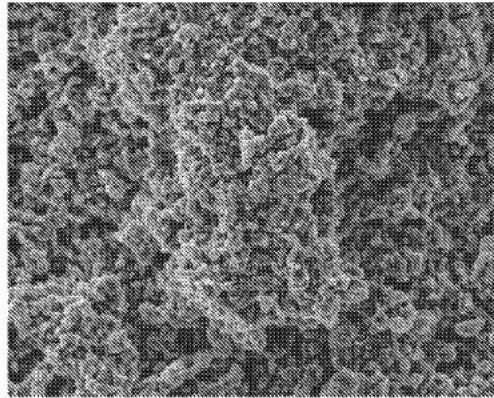


Fig. 37B

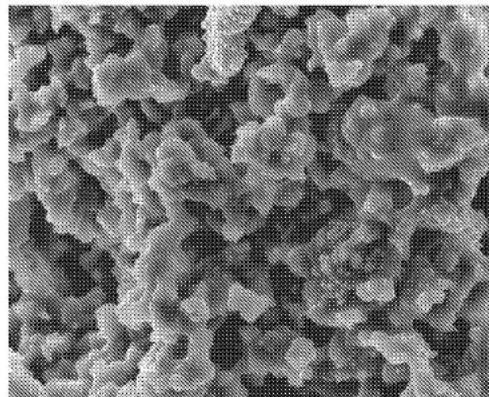
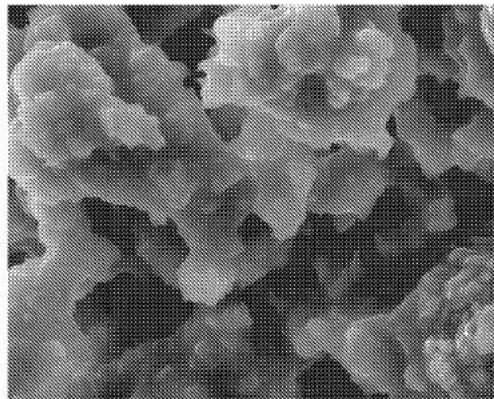


Fig. 37C



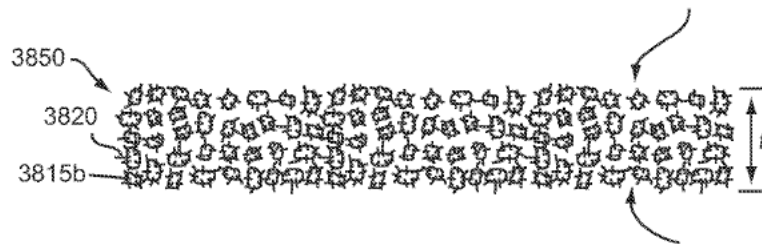


Fig. 38A

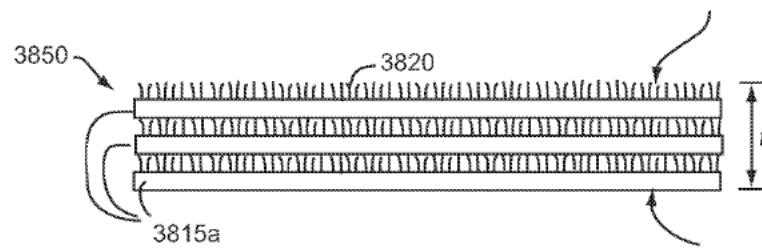


Fig. 38B

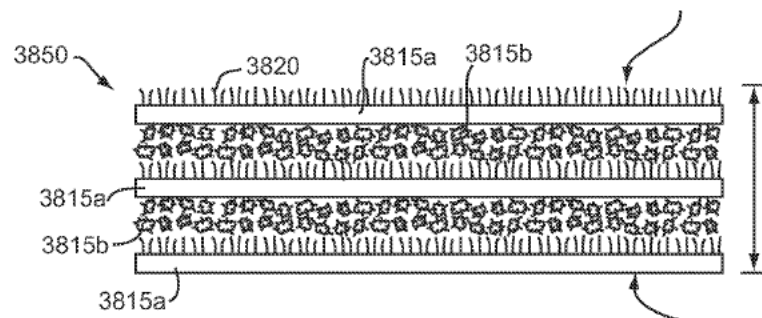


Fig. 38C

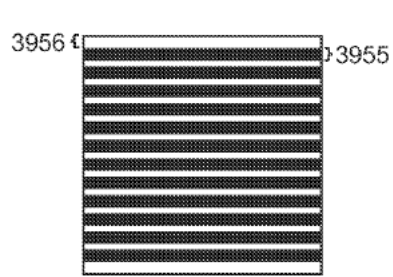


Fig. 39A

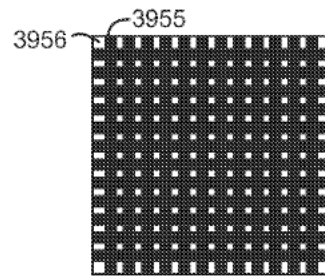


Fig. 39B

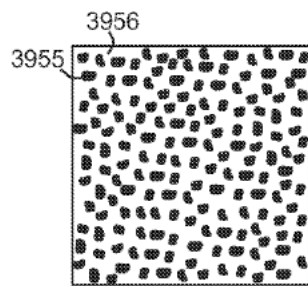


Fig. 39C

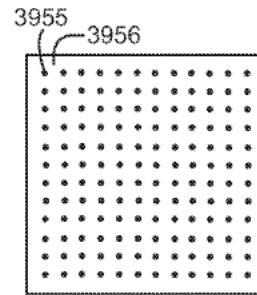


Fig. 39D

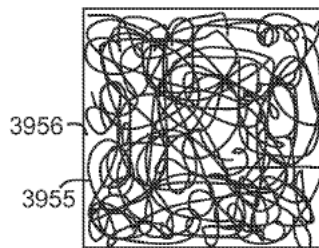


Fig. 39E

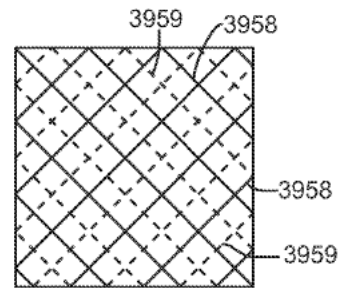


Fig. 39F

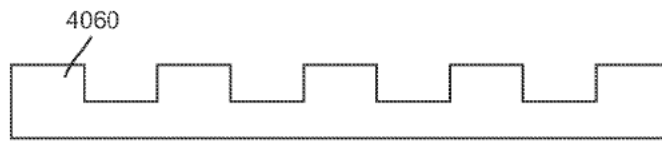


Fig. 40A

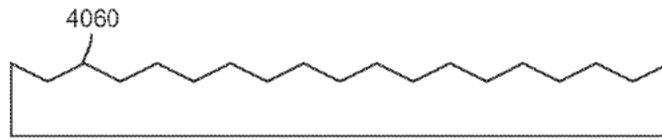


Fig. 40B

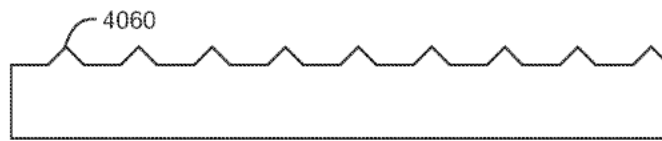


Fig. 40C

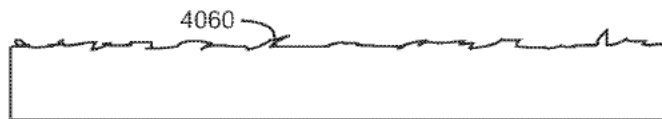


Fig. 40D

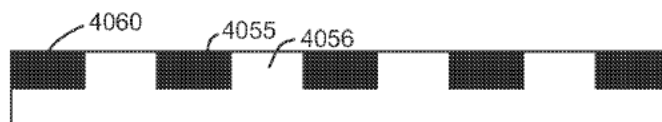


Fig. 40E

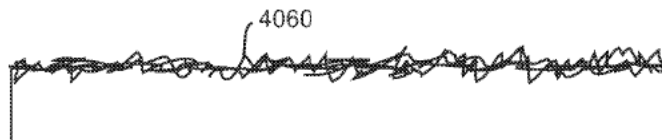


Fig. 40F

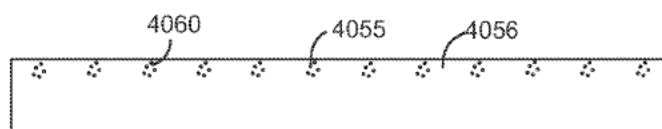
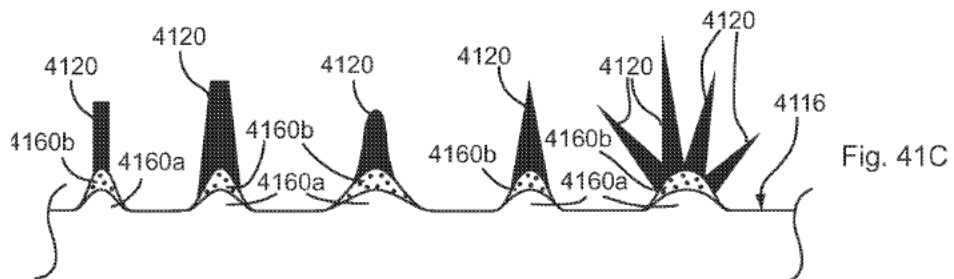
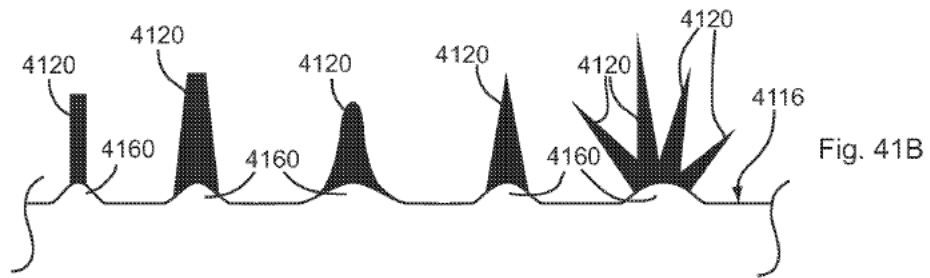
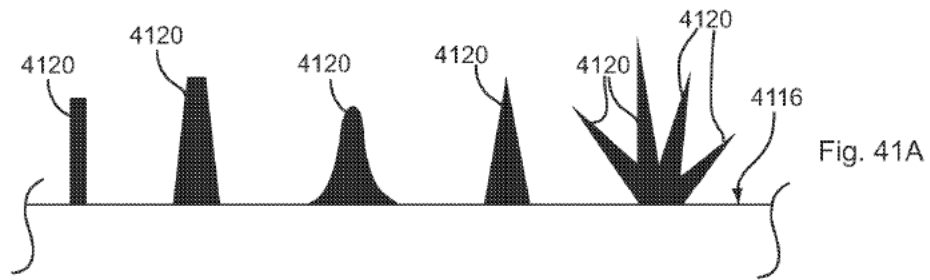
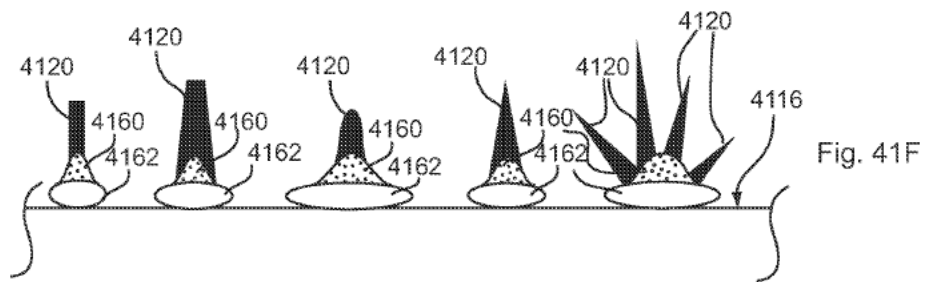
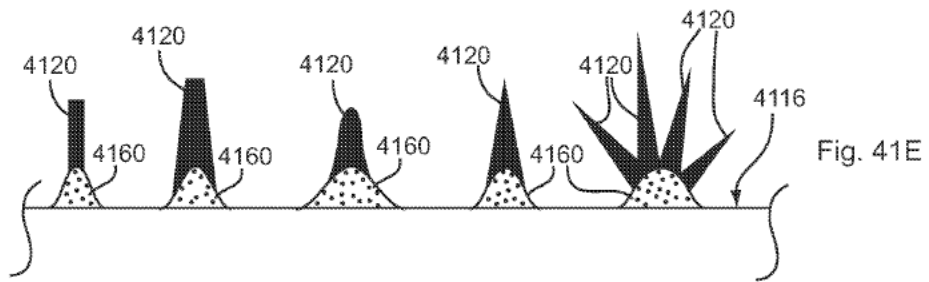
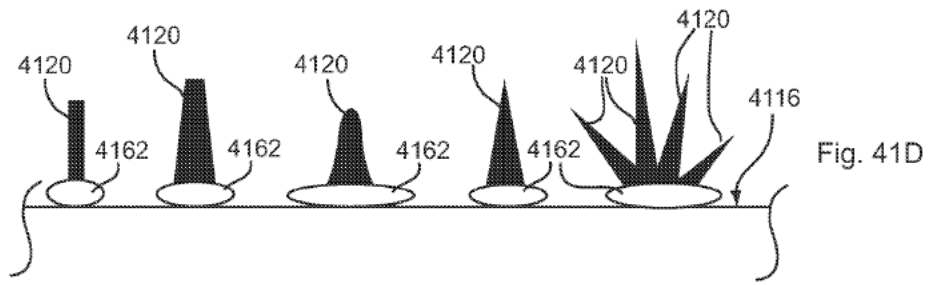
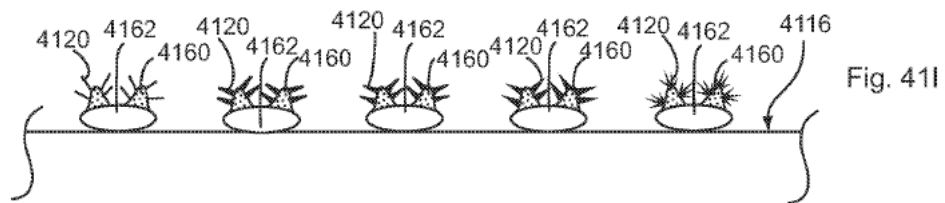
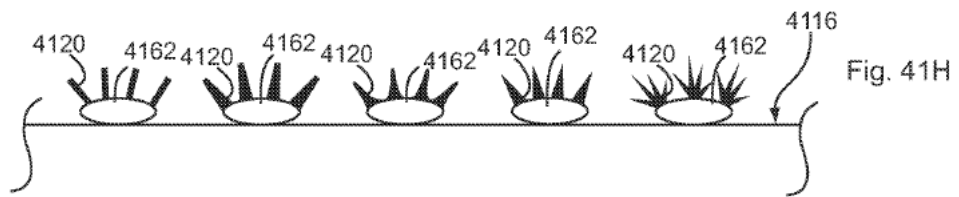
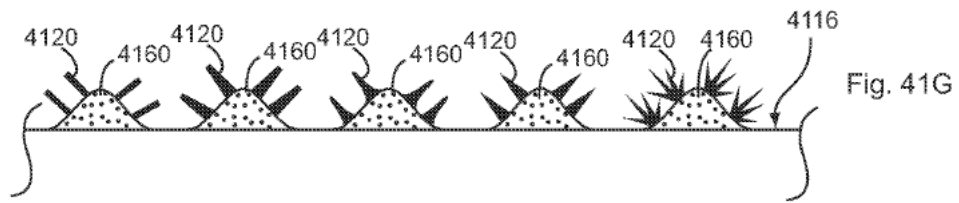


Fig. 40G









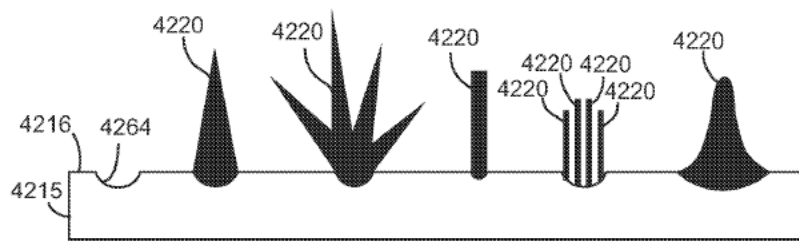


Fig. 42A

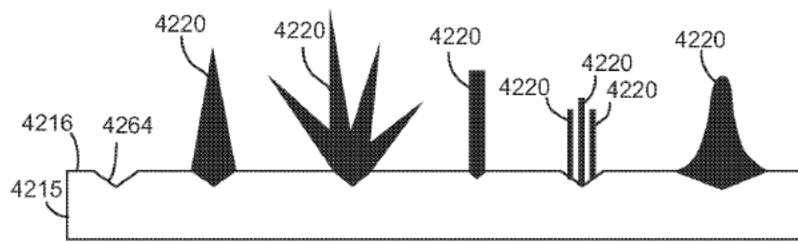


Fig. 42B

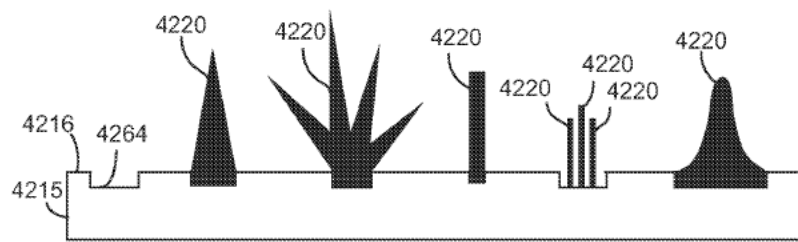


Fig. 42C

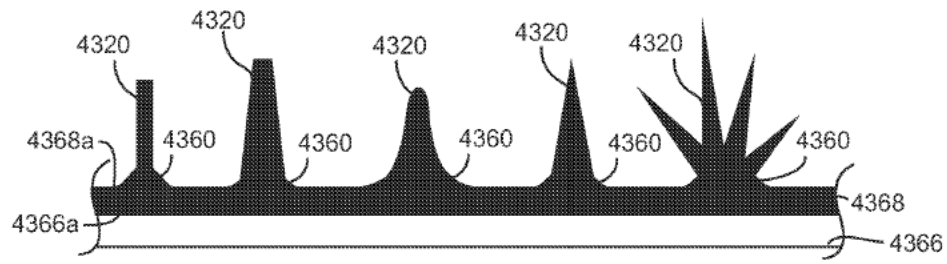


Fig. 43A

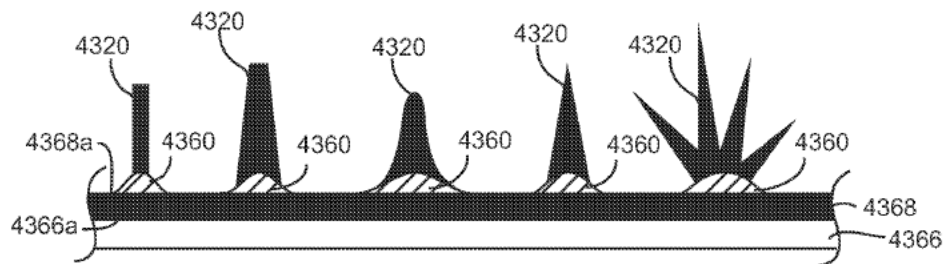


Fig. 43B

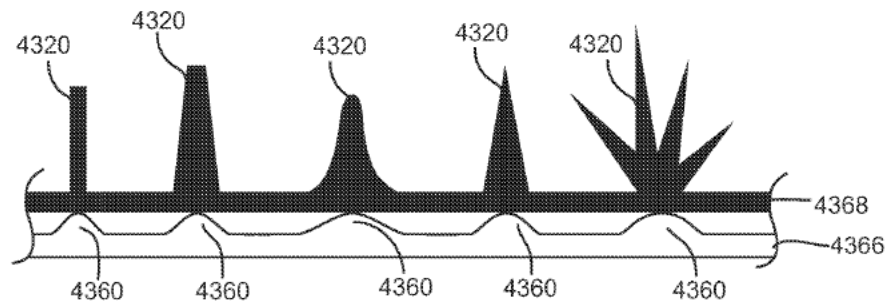


Fig. 43C

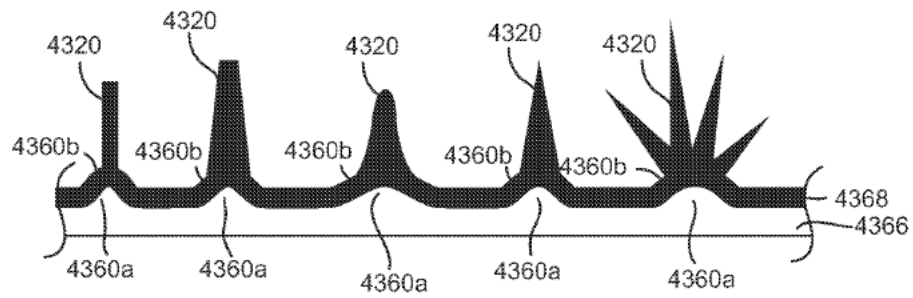


Fig. 43D

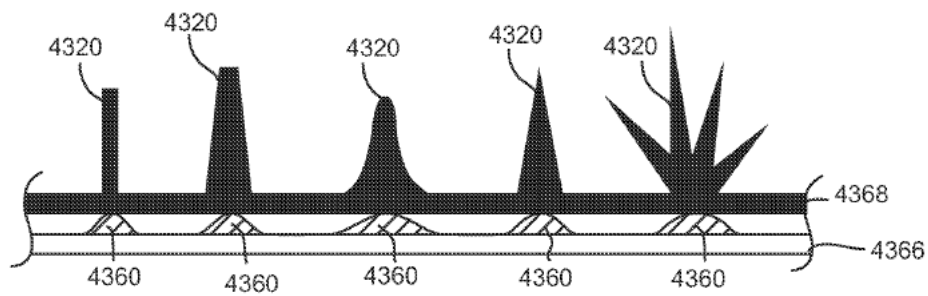


Fig. 43E

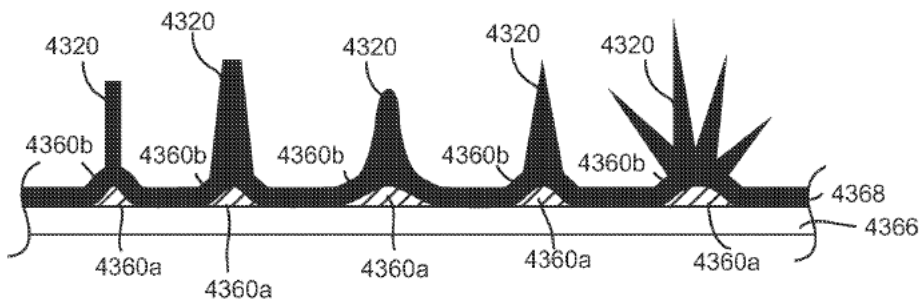


Fig. 43F

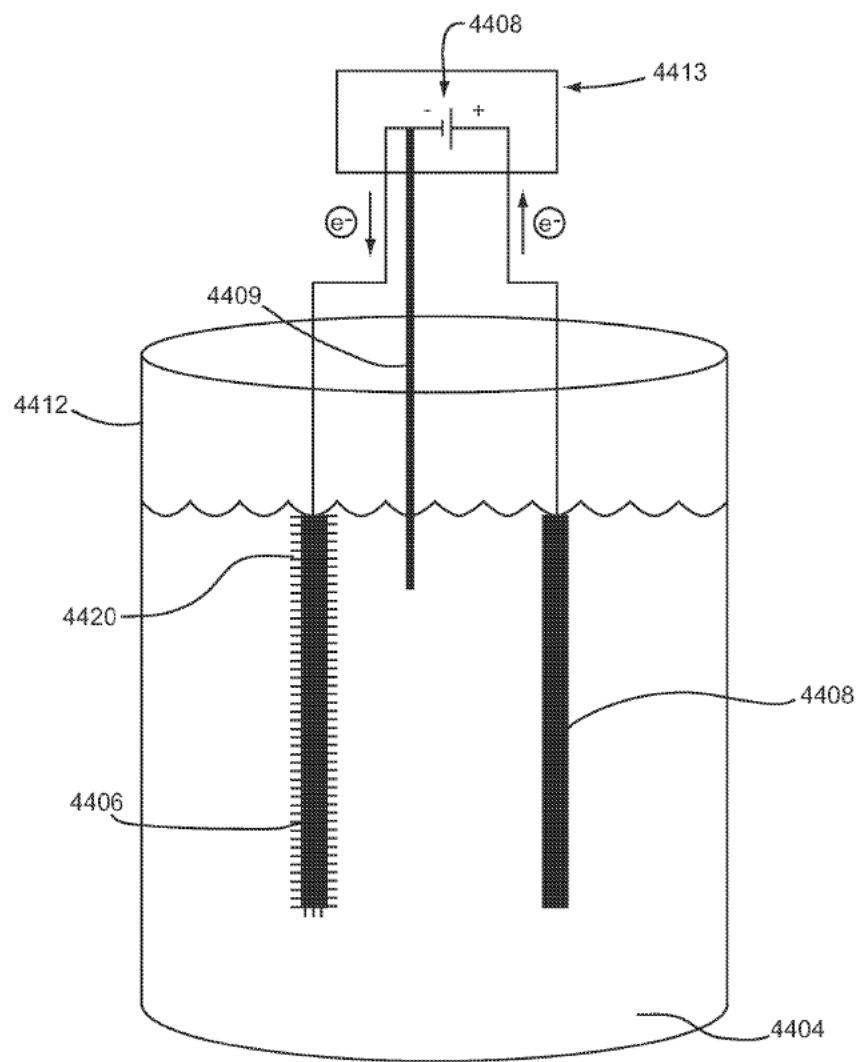


Fig. 44

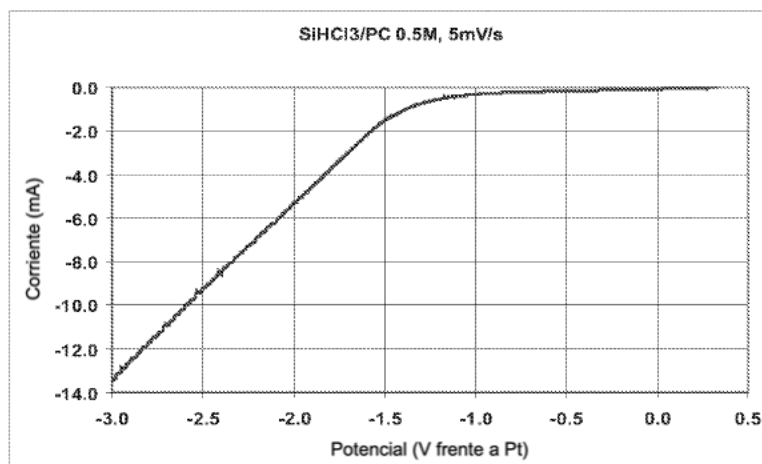


Fig. 45A

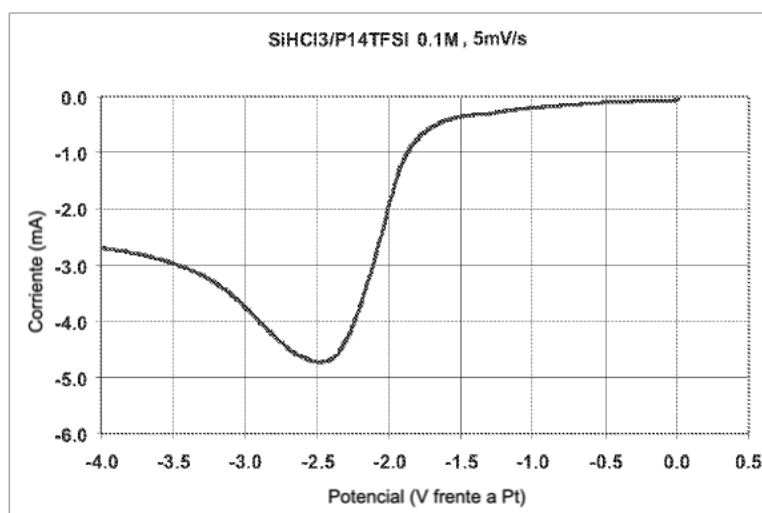


Fig. 45B

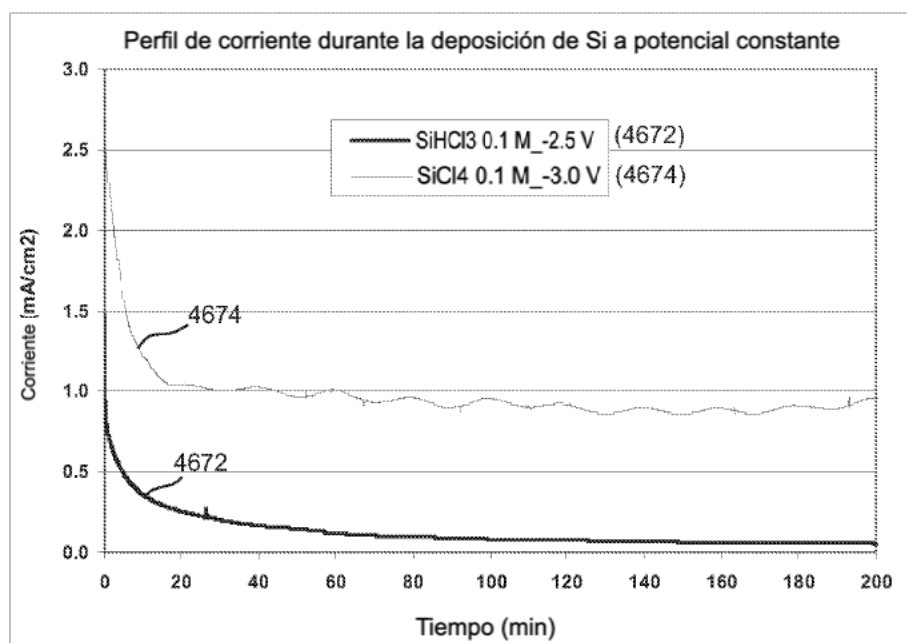


Fig. 46

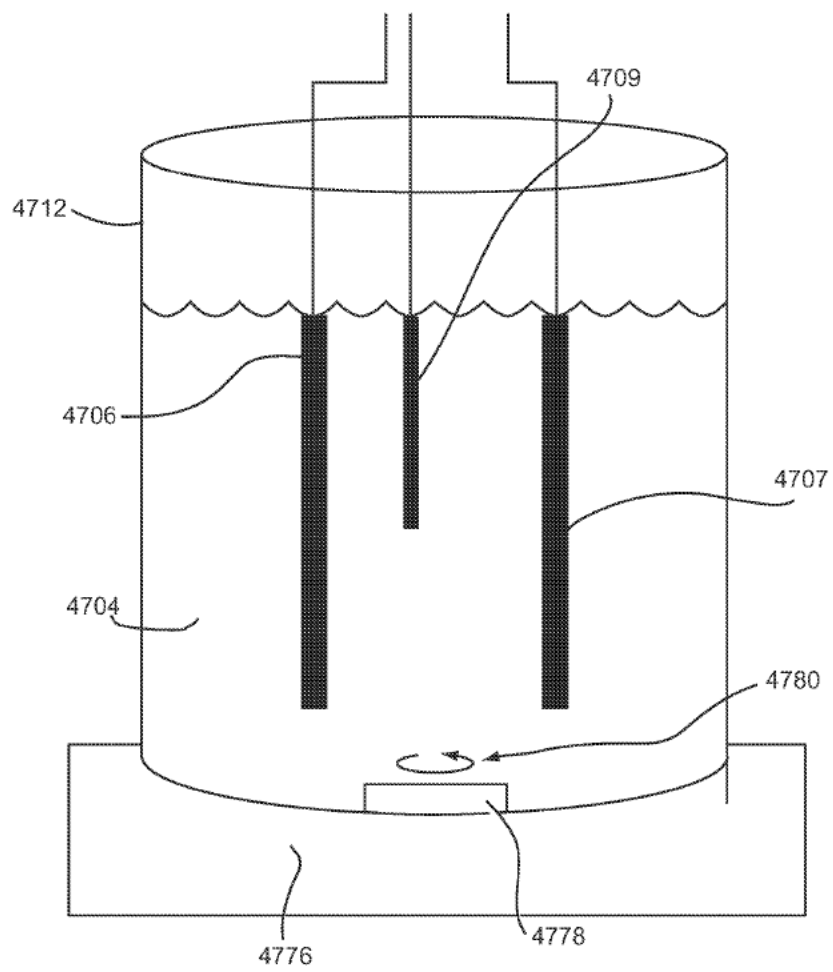


Fig. 47



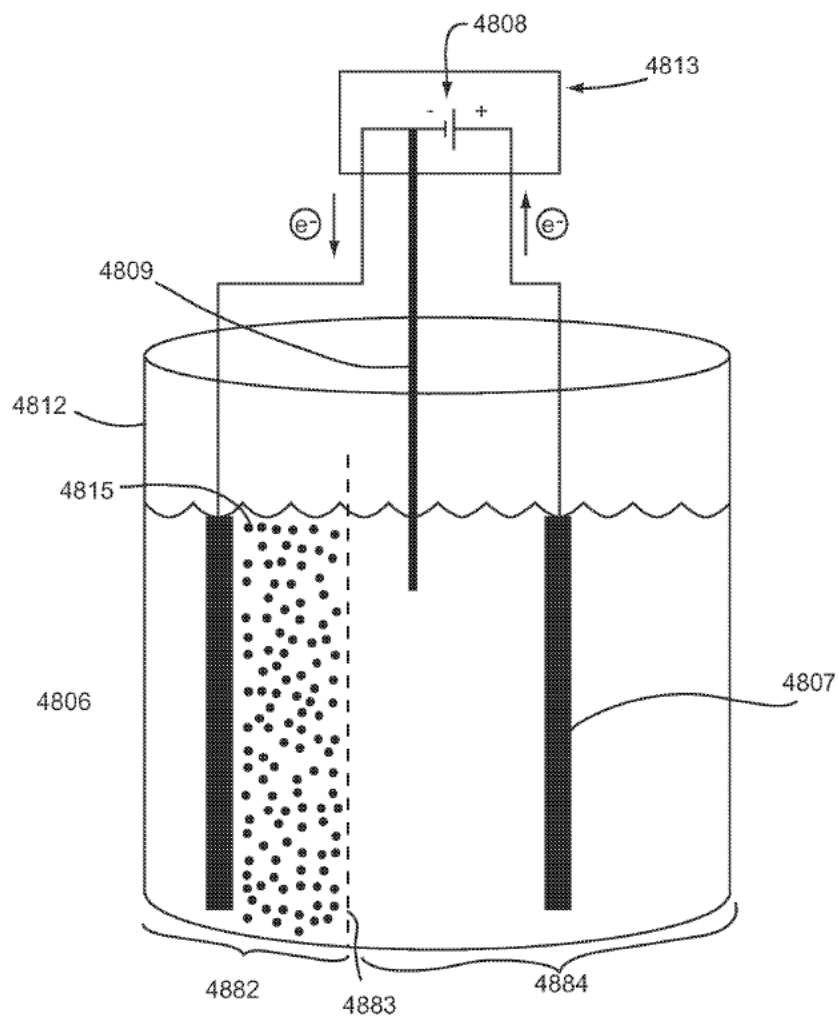


Fig. 48

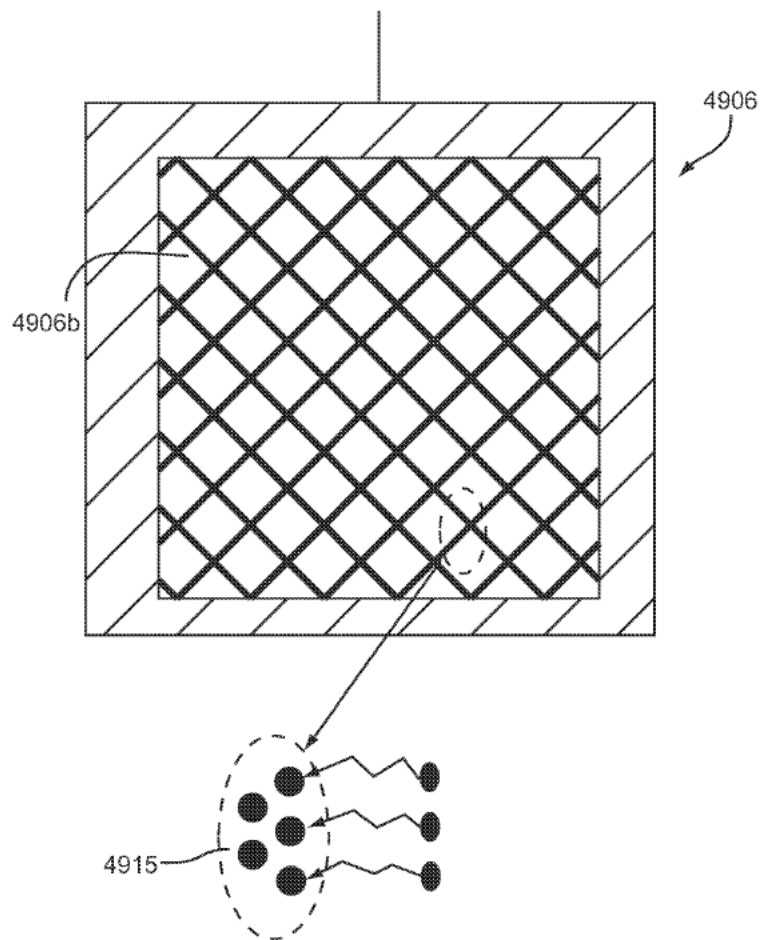


Fig. 49