

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 900**

51 Int. Cl.:  
**H01M 4/58** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08253024 .7**  
96 Fecha de presentación: **12.09.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2037516**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.03.2009**

54 Título: **Batería de litio y método para fabricar un ánodo de la misma**

30 Prioridad:  
14.09.2007 CN 200710077110  
10.10.2007 CN 200710123814  
10.10.2007 CN 200710123815

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**04.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**04.05.2012**

73 Titular/es:  
**Hong Fu Jin Precision Industry (ShenZhen) Co.,  
(ShenZhen) Co., Ltd.  
No. 2, 2nd Donghuan Road Longhua Town,  
Bao'an District  
Shenzhen City Guangdong 518109, CN y  
Tsinghua University**

72 Inventor/es:  
**Feng, Chen;  
Zhang, Hao-Xu;  
Jiang, Kai-Li;  
Fan, Shou-Shan y  
Liu, Chang-Hong**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 379 900 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

Batería de litio y método para fabricar un ánodo de la misma

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una batería de litio, y a un método para fabricar un ánodo de la batería de litio.

**5 Discusión de la técnica relacionada**

En los últimos años, las baterías de litio han recibido mucha atención y se usan en diversos dispositivos portátiles, tales como ordenadores personales portátiles, teléfonos móviles y cámaras digitales, debido a su bajo peso, alta tensión de descarga, larga vida en ciclos y alta densidad energética comparadas con baterías de almacenamiento de plomo convencionales, baterías de níquel-cadmio, baterías de níquel-hidruro, y baterías de níquel-cinc.

10 Una batería de litio incluye generalmente un cátodo, un ánodo, electrolito, un separador usado para separar el ánodo del cátodo, y un recipiente que tenga el ánodo, el cátodo, electrolito, y el separador dispuestos en él.

15 Un ánodo de una batería de litio debe tener propiedades tales como alta densidad energética; una baja tensión a circuito abierto frente a electrodos de litio metálico; alta retención de la capacidad; buenas prestaciones en electrolitos comunes; alta densidad (por ejemplo,  $> 2,0 \text{ g/cm}^3$ ); buena estabilidad durante los procesos de carga y descarga, y bajo coste. En la actualidad, el material activo para el ánodo más ampliamente usado es material carbonoso/carbonáceo tal como grafito natural, grafito artificial y carbono amorfo. El carbono amorfo tiene una excelente capacidad, pero su irreversibilidad es relativamente alta. La capacidad teórica máxima del grafito natural es de 372 mAh/g, pero su vida es relativamente corta.

20 En general, el ánodo de material carbonoso/carbonáceo tiene una baja eficiencia y unas bajas prestaciones en de ciclaje en el primer ciclo de carga y descarga, debido a la formación de una capa de interfase electrolito-sólido (SEI). Una capa SEI estable es esencial en la batería de litio para impedir que el material del ánodo reaccione con el electrolito, por lo tanto, la selección del electrolito es limitada. Solamente los electrolitos en los que se pueda formar una capa SEI estable son adecuados para usar en una batería de litio.

25 Los nanotubos de carbono son un nuevo material carbonoso/carbonáceo formado por una o más capas de grafito. La distancia entre dos capas de grafito en el nanotubo de carbono es aproximadamente de 0,34 nanómetros, que es mayor que la distancia entre dos capas de grafito natural. De este modo, el nanotubo de carbono es un material adecuado para usar como ánodo de la batería de litio. Sin embargo, hasta ahora, los nanotubos de carbono se mezclan con un aglutinante, y están dispuestos sobre un colector de corriente del ánodo. Como tal, la capacidad de adsorción de los nanotubos de carbono está restringida por el aglutinante mezclado con ellos.

30 Un cátodo de una batería de litio debe tener propiedades tales como alta densidad energética; alta tensión a circuito abierto frente al electrodo de litio metálico; alta retención de la capacidad; buenas prestaciones en electrolitos comunes; alta densidad; buena estabilidad durante los procesos de carga y descarga, y bajo coste. Entre diversos materiales activos, los óxidos de metales de transición y óxidos mixtos de metales de transición han recibido mucha atención, debido a sus capacidades de carga/descarga relativamente altas en las baterías de litio. En la actualidad, los materiales activos para el cátodo más ampliamente usados son el óxido de litio y manganeso de tipo espinela (por ejemplo,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), fosfato de litio y hierro de tipo olivino (por ejemplo,  $\text{LiFePO}_4$ ), y óxido de litio y cobalto de tipo estratificado (por ejemplo,  $\text{LiCoO}_2$ ).

35 Sin embargo, la baja conductividad de los materiales activos induce generalmente una resistencia relativamente grande en el cátodo. Como tal, la profundidad de la carga/descarga de la batería de litio es relativamente baja. Para disminuir la resistencia del cátodo, se mezcla comúnmente un aditivo conductor con el material activo. El peso del aditivo conductor puede alcanzar aproximadamente 15%~ 30% del peso total del cátodo. Si el aditivo conductor aumenta y el peso de la batería debe permanecer el mismo, la cantidad de material activo en el cátodo debe reducirse, y de este modo, la densidad energética de la batería de litio se verá afectada.

45 Para solucionar el problema descrito anteriormente, se han ensayado nanotubos de carbono como un nuevo aditivo conductor, en cátodos de baterías de litio, para aprovechar sus excelentes propiedades conductoras. En la técnica anterior, nanotubos de carbono en polvo se mezclan con el material activo mediante agitación por ultrasonidos. Desafortunadamente, los nanotubos de carbono son propensos a la agregación debido a su superficie específica extremadamente grande, y como tales, los nanotubos de carbono agregados no mejorarán la conductividad del cátodo.

50 Lo que se necesita, por tanto, es proporcionar una batería de litio con un ánodo con una buena capacidad de adsorción, una batería de litio con un cátodo que tenga una buena conductividad, y un método para fabricar el ánodo de la batería de litio, y, en la cual, los problemas anteriores se eliminan o al menos se mitigan.

**Sumario**

De este modo, vista desde un aspecto, la presente invención proporciona una batería de litio, que comprende:

5 un ánodo que comprende una estructura de películas de nanotubos de carbono que comprende al menos dos películas de nanotubos de carbono solapadas, en la que cada película de nanotubos de carbono comprende una pluralidad de nanotubos de carbono consecutivos unidos extremo con extremo, y alineados a lo largo de una misma dirección;

un cátodo;

un separador usado para separar el ánodo del cátodo;

un recipiente con el ánodo, el cátodo y el separador dispuestos en él;

10 y

un electrolito que llena el recipiente.

Vista desde un aspecto adicional, la presente invención proporciona una batería de litio, que comprende:

un ánodo;

15 un cátodo que comprende una estructura de películas de nanotubos de carbono que comprende al menos dos películas de nanotubos de carbono solapadas, y una pluralidad de partículas de material activo dispersadas en la estructura de películas de nanotubos de carbono, en la que cada película de nanotubos de carbono comprende una pluralidad de nanotubos de carbono consecutivos unidos extremo con extremo, y alineados a lo largo de una misma dirección;

un separador usado para separar el ánodo del cátodo;

20 un recipiente con el ánodo, el cátodo y el separador dispuestos en él; y

un electrolito que llena el recipiente.

Vista desde aún otro aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para fabricar un ánodo de una batería de litio, comprendiendo el método las etapas de:

(a) proporcionar una disposición de nanotubos de carbono;

25 (b) preparar una estructura de películas de nanotubos de carbono que comprende al menos dos películas de nanotubos de carbono solapadas, en la que cada película de nanotubos de carbono comprende una pluralidad de nanotubos de carbono consecutivos unidos extremo con extremo y alineados a lo largo de una misma dirección;

(c) proporcionar un colector de corriente negativo; y

30 (d) disponer una estructura de películas de nanotubos de carbono sobre el colector de corriente, y de ese modo, obtener el ánodo de la batería de litio.

Otras ventajas y nuevas características de la batería de litio de la presente invención, y el método relacionado para fabricar el ánodo, serán más evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferidas, tomadas conjuntamente con los dibujos adjuntos.

**Breve descripción de los dibujos**

35 Muchos aspectos de la batería de litio de la presente invención, y el método relacionado para fabricar el ánodo de la batería de litio, se comprenderán mejor con referencia a los siguientes dibujos. Los componentes en los dibujos no han necesariamente de llevarse a escala, poniéndose énfasis en cambio sobre una clara ilustración de los principios de la batería de litio de la presente invención y el método relacionado para fabricar el ánodo de la batería de litio, y una batería del litio usando el mismo.

40 La figura 1 es una vista esquemática de un ánodo de una batería de litio, de acuerdo con una realización de la presente invención.

La figura 2 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de una película de nanotubos de carbono en el ánodo de la batería de litio de acuerdo con una realización de la presente invención.

45 La figura 3 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de una película de nanotubos de carbono ordenada en el ánodo de acuerdo con una realización de la presente invención.

La figura 4 muestra una fotografía de una película de nanotubos de carbono con una forma predeterminada en el ánodo de la batería de litio de la figura 1.

La figura 5 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de una estructura de películas de nanotubos de carbono, de acuerdo con la presente realización.

5 La figura 6 muestra una vista esquemática de una película de material compuesto, de acuerdo con la estructura de nanotubos de carbono del ánodo de una batería de litio.

La figura 7 es un diagrama de flujo de un método para la fabricación del ánodo de la batería de litio de acuerdo con una realización de la presente invención.

10 La figura 8 muestra una fotografía de una estructura de flóculos de nanotubos de carbono en el ánodo de la batería de litio de la figura 1.

La figura 9 es una vista esquemática de un cátodo de una batería de litio, de acuerdo con una realización de la presente invención.

La figura 10 es una vista esquemática de una segunda estructura de nanotubos de carbono usada en el cátodo de la batería de litio de la figura 9.

15 La figura 11 es un diagrama de flujo de un método para la fabricación del cátodo de la batería de litio de acuerdo con una realización de la presente invención.

La figura 12 es una vista esquemática de una batería de litio, de acuerdo con la presente realización.

20 Los caracteres de referencia correspondientes indican las partes correspondientes a lo largo de las varias vistas. Los ejemplos mostrados aquí ilustran al menos una realización preferida de la batería de litio de la presente invención y el método relacionado para fabricar el ánodo de la misma, en al menos una forma, y tales ejemplos no han de interpretarse como que limitan el alcance de la invención de ningún modo.

#### **Descripción detallada de las realizaciones preferidas**

Ahora se hará referencia a los dibujos, para describir en detalle realizaciones de la batería de litio de la presente invención, y un método relacionado para fabricar el ánodo de la misma.

25 Haciendo referencia a la figura 1, un ánodo 10 de una batería de litio en la presente realización, incluye un colector de corriente negativo 12 y una primera estructura de nanotubos de carbono 14 sostenida por el colector de corriente negativo 12. La primera estructura de nanotubos de carbono 14 incluye al menos una película de nanotubos de carbono. El colector de corriente negativo 12 puede ser, de manera beneficiosa, un sustrato metálico. Muy adecuadamente, el sustrato metálico es una lámina de cobre. La primera estructura de nanotubos de carbono 14 puede estar, de manera ventajosa, dispuesta directamente sobre una superficie del colector de corriente negativo 12. Más específicamente, la primera estructura de nanotubos de carbono 14 puede formarse sobre la superficie del colector de corriente negativo 12 directamente, o puede prepararse para que se adhiera a la superficie del colector de corriente negativo 12 mediante un aglutinante.

30 Haciendo referencia a la figura 2 y a la figura 3, la primera estructura de nanotubos de carbono 14 puede ser una película de nanotubos de carbono independiente. Además, los nanotubos de carbono son sustancialmente paralelos a una superficie de la primera estructura de nanotubos de carbono 14. Los nanotubos de carbono se seleccionan del grupo que consiste en los nanotubos de carbono dispuestos de manera isotrópica, dispuestos a lo largo de una cierta dirección, o dispuestos a lo largo de direcciones diferentes. Los nanotubos de carbono adyacentes se combinan y se atraen mediante la fuerza atractiva de Van der Waals, formando de este modo una estructura independiente. Como tal, la primera estructura de nanotubos de carbono 14 tiene una buena resistencia a la tracción, y puede, de manera ventajosa, estar conformada en la mayor parte de las formas deseadas del ánodo. La primera estructura de nanotubos de carbono 14 incluye una pluralidad de microporos. El diámetro de los microporos es inferior a 1 micrómetro. Como tal, la superficie específica de la primera estructura de nanotubos de carbono 14 es extremadamente grande. De este modo, cuando la primera estructura de nanotubos de carbono 14 se usa en el ánodo de la batería de litio, puede aumentar la cantidad de intercalación de iones de litio, y puede mejorarse la estabilidad de una capa SEI formada en el primer ciclo de carga/descarga, debido a la estructura microporosa especial de la primera estructura de nanotubos de carbono 14.

35 Haciendo referencia a la figura 4, la primera estructura de nanotubos de carbono 14 puede ser una película de nanotubos de carbono con una pluralidad de nanotubos de carbono isotrópicos y dispuestos de manera uniforme, desordenados, y enredados conjuntamente. La primera estructura de nanotubos de carbono 14 incluye una pluralidad de microporos formados por los nanotubos de carbono desordenados. El diámetro de los microporos es inferior a 100 micrómetros. Como tal, la superficie específica de la primera estructura de nanotubos de carbono 14 es extremadamente grande. De este modo, cuando se usa la primera estructura de nanotubos de carbono 14 en el ánodo de la batería de litio, puede aumentar la cantidad de intercalación de los iones de litio, y puede mejorarse la

estabilidad de la capa SEI formada en el primer ciclo de carga/descarga, debido a la estructura microporosa especial de la primera estructura de nanotubos de carbono 14.

5 Haciendo referencia a la figura 5, la primera estructura de nanotubos de carbono 14 incluye al menos una película de nanotubos de carbono. La película de nanotubos de carbono incluye una pluralidad de nanotubos de carbono consecutivos unidos extremo con extremo y alineados a lo largo de la misma dirección. Cuando la primera estructura de nanotubos de carbono incluye una pluralidad de películas de nanotubos de carbono, las capas de la película de nanotubos de carbono se cruzan y solapan unas con otras. El ángulo entre las direcciones alineadas de dos capas adyacentes es arbitrario.

10 Haciendo referencia a la figura 6, la primera estructura de nanotubos de carbono 14 puede ser una película de material compuesto. La película de material compuesto incluye una estructura de películas de nanotubos de carbono 16 y una pluralidad de partículas de óxido de estaño a nanoescala 18 dispersadas en la estructura de películas de nanotubos de carbono 16. La estructura de películas de nanotubos de carbono 16 incluye al menos dos películas de nanotubos de carbono solapadas. La película de nanotubos de carbono incluye una pluralidad de nanotubos de carbono consecutivos unidos extremo con extremo y alineados a lo largo de la misma dirección. Las al menos dos películas de nanotubos de carbono se cruzan y solapan unas con otras. El número de películas de nanotubos de carbono y el ángulo entre las direcciones alineadas de las dos películas de nanotubos de carbono adyacentes se fija arbitrariamente.

15 La película de nanotubos de carbono en la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 también puede incluir una pluralidad de nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono son isotrópicos y están dispuestos uniformemente, desordenados, y están enredados conjuntamente.

20 La película de nanotubos de carbono en la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 puede incluir también una pluralidad de nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono están dispuestos de manera isotrópica, dispuestos a lo largo de una cierta dirección, o dispuestos a lo largo de diferentes direcciones.

25 Ha de entenderse que el colector de corriente negativo 12, en el ánodo 10 de la batería de litio de la presente realización, es opcional. En otras realizaciones, el ánodo 10 de la batería de litio puede incluir solamente la primera estructura de nanotubos de carbono 14. Debido a la estructura de películas independiente y estable, la primera estructura de nanotubos de carbono 14 puede usarse como ánodo 10 de la batería de litio, sin el colector de corriente negativo 12.

30 En la presente realización, la anchura de la estructura de nanotubos de carbono 14 está en el intervalo aproximado de 1 cm a 10 cm. El grosor de la primera estructura de nanotubos de carbono 14 está en el intervalo aproximado de 1 micrómetro a 2 mm. Ha de entenderse que el tamaño de la estructura de nanotubos de carbono 14 puede fijarse arbitrariamente. Después de una etapa de corte, puede formarse una película de nanotubos de carbono de un tamaño inferior (por ejemplo, de 8 mm x 8 mm), para usar como ánodo con base de nanotubos de carbono en una batería de litio en miniatura.

35 Haciendo referencia a la figura 7, un método para fabricar el ánodo 10 de la batería de litio incluye las etapas de: (a) proporcionar una disposición de nanotubos de carbono, muy adecuadamente, proporcionar una disposición superalineada de nanotubos de carbono; (b) preparar una primera estructura de nanotubos de carbono 14; (c) proporcionar un colector de corriente negativo 12; y (d) disponer la primera estructura de nanotubos de carbono 14 sobre el colector de corriente negativo 12 para obtener el ánodo 10 de la batería de litio.

40 En la etapa (a), puede formarse una disposición superalineada dada de nanotubos de carbono, mediante las etapas de: (a1) proporcionar un sustrato sustancialmente plano y liso; (a2) formar una capa de catalizador sobre el sustrato; (a3) recocer el sustrato con el catalizador a una temperatura en el intervalo aproximado de 700°C a 900°C en aire durante 30 a 90 minutos; (a4) calentar el sustrato con el catalizador a una temperatura en el intervalo aproximado de 500°C a 740°C en un horno con un gas protector dentro de él; y (a5) suministrar al horno un gas como fuente de carbono durante 5 a 30 minutos, y hacer crecer una disposición superalineada de los nanotubos de carbono a partir del sustrato.

45 En la etapa (a1), el sustrato puede ser una oblea de silicio de tipo P o N. Muy adecuadamente, se usa una oblea de silicio de tipo P de 100 mm (4 pulgadas) como sustrato.

50 En la etapa (a2), el catalizador puede prepararse de hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), o cualquiera de sus combinaciones de aleaciones.

En la etapa (a4), el gas protector puede prepararse de al menos uno de nitrógeno (N<sub>2</sub>), amoníaco (NH<sub>3</sub>), y un gas noble. En la etapa (a5), el gas como fuente de carbono puede ser un gas de hidrocarburo, tal como etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), o cualquiera de sus combinaciones.

55 La disposición superalineada de nanotubos de carbono puede tener una altura superior a 100 micrómetros, e incluye una pluralidad de nanotubos de carbono paralelos unos a otros, y aproximadamente perpendiculares al sustrato. La

disposición superalineada de nanotubos de carbono formada en las condiciones anteriores no tiene sustancialmente impurezas, tales como partículas carbonáceas o residuales del catalizador. Los nanotubos de carbono en la disposición superalineada se empaquetan juntos estrechamente mediante la fuerza atractiva de Van der Waals.

5 En la etapa (b), la primera estructura de nanotubos de carbono 14 puede formarse mediante las etapas de: (b1) proporcionar un dispositivo de presión, y (b2) hacer presión sobre la disposición de nanotubos de carbono para formar una película de nanotubos de carbono, y obtener una primera estructura de nanotubos de carbono 14.

10 Una cierta presión puede aplicarse, de manera beneficiosa, sobre la disposición de nanotubos de carbono mediante el dispositivo de presión. En el procedimiento de presión, los nanotubos de carbono de la disposición de nanotubos de carbono se separan del sustrato, y forman bajo presión la película de nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono son sustancialmente paralelos a una superficie de la película de nanotubos de carbono.

15 En la presente realización, el dispositivo de presión puede ser, de manera ventajosa, un cabezal de presión. El cabezal de presión tiene una superficie lisa. Ha de entenderse que la forma del cabezal de presión y la dirección de la presión pueden, de manera oportuna, determinar la dirección de los nanotubos de carbono allí dispuestos. Haciendo referencia a la figura 2, cuando se usa un cabezal de presión plano para hacer presión sobre la disposición de nanotubos de carbono a lo largo de la dirección perpendicular al sustrato, puede obtenerse de manera ventajosa una película de nanotubos de carbono con una pluralidad de nanotubos de carbono dispuestos de manera isotrópica. Haciendo referencia a la figura 3, cuando se usa un cabezal de presión en forma de rodillo para hacer presión sobre la disposición de nanotubos de carbono a lo largo de cierta dirección, se obtiene una película de nanotubos de carbono con una pluralidad de nanotubos de carbono alineados a lo largo de esa cierta dirección. Cuando se usa un cabezal en forma de rodillo para hacer presión sobre la disposición de nanotubos de carbono a lo largo de direcciones diferentes, se obtiene una película de nanotubos de carbono con una pluralidad de nanotubos de carbono alineados a lo largo de direcciones diferentes.

25 En la etapa (b), puede formarse la primera estructura de nanotubos de carbono 14 mediante las etapas de: (b1') separar la disposición de nanotubos de carbono del sustrato para obtener una pluralidad de nanotubos de carbono; (b2') añadir la pluralidad de nanotubos de carbono a un disolvente para obtener una estructura de flóculos de nanotubos de carbono en el disolvente; y (b3') separar la estructura de flóculos de nanotubos de carbono del disolvente, y dar forma de película de nanotubos de carbono a la estructura de flóculos de nanotubos de carbono separada, y de ese modo, obtener la primera estructura de nanotubos de carbono 14.

30 En la etapa (b1'), se puede retirar la disposición de nanotubos de carbono 14 raspando el sustrato con un cuchillo u otro dispositivo similar, para obtener una pluralidad de nanotubos de carbono. Tal material de partida es capaz, hasta cierto grado, de mantener el estado segmentado de los nanotubos de carbono. La longitud de los nanotubos de carbono está por encima de 10 micrómetros.

35 En la etapa (b2'), el disolvente se selecciona de un grupo que consiste en agua y un disolvente orgánico volátil. Después de añadir la pluralidad de nanotubos de carbono al disolvente, puede ejecutarse, de manera adecuada, un procedimiento para flocular los nanotubos de carbono, para crear la estructura de flóculos de nanotubos de carbono. El procedimiento de flocular los nanotubos de carbono puede seleccionarse, de manera beneficiosa, del grupo que consiste en dispersión ultrasónica de los nanotubos de carbono y agitación de los nanotubos de carbono. En esta realización, se usa la dispersión ultrasónica para flocular el disolvente que contiene los nanotubos de carbono durante aproximadamente 10~30 minutos. Debido a que los nanotubos de carbono en el disolvente tienen una superficie específica grande y a que los nanotubos de carbono enredados tienen una fuerza atractiva de Van der Waals grande, los nanotubos de carbono floculados y enredados forman una estructura de red (es decir, estructura de flóculos).

45 En la etapa (b3'), el procedimiento de separar la estructura de flóculos del disolvente incluye las subetapas de: (b3'1) separar por filtración el disolvente para obtener la estructura de flóculos de nanotubos de carbono; y (b3'2) secar la estructura de flóculos de nanotubos de carbono para obtener la estructura de flóculos de nanotubos de carbono separada.

50 En la etapa (b3'2), la estructura de flóculos de nanotubos de carbono puede disponerse a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo para secar el disolvente orgánico. El tiempo de secado puede seleccionarse conforme a necesidades prácticas. Haciendo referencia a la figura 8, sobre el filtro, los nanotubos de carbono en la estructura de flóculos de nanotubos de carbono están enredados conjuntamente.

55 En la etapa (b3'), el procedimiento de dar forma incluye las subetapas de: (b3'3) poner la estructura de flóculos de nanotubos de carbono separada en un recipiente (no mostrado), y extender la estructura de flóculos de nanotubos de carbono para formar una estructura predeterminada; (b3'4) hacer presión sobre la estructura de flóculos de nanotubos de carbono extendida con una cierta presión para dar lugar a una forma deseada; y (b3'5) retirar el disolvente residual contenido en la estructura de flóculos extendida para formar la película de nanotubos de carbono.

Ha de entenderse que el tamaño de la estructura de flóculos extendida ha de usarse, de manera ventajosa, para controlar el grosor y la densidad superficial de la primera estructura de nanotubos de carbono 14. Como tal, cuanto

- 5 mayor sea la superficie de la estructura de flóculos, menor será el grosor y la densidad de la primera estructura de nanotubos de carbono 14. Haciendo referencia a la figura 3, en la realización, el grosor de la primera estructura de nanotubos de carbono 14 está en el intervalo aproximado de 1 micrómetro a 2 milímetros, y la anchura de la primera estructura de nanotubos de carbono 14 puede estar, de manera oportuna, en el intervalo aproximado de 1 cm a 10 cm.
- 10 Además, la etapa (b3') puede llevarse a cabo mediante un procedimiento de bombeo y filtración de la estructura de flóculos de nanotubos de carbono, para obtener la película de nanotubos de carbono. El procedimiento de filtración y bombeo incluye las subetapas de: (b3'1') proporcionar una membrana microporosa y un embudo para bombeo de aire; (b3'2') separar por filtración el disolvente de los nanotubos de carbono floculados a través de la membrana microporosa, usando el embudo para bombeo de aire; y (b3'3') bombear con aire y secar los nanotubos de carbono floculados pegados sobre la membrana microporosa.
- 15 En la etapa (b3'1'), la membrana microporosa tiene una superficie lisa. Y el diámetro de los microporos de la membrana es aproximadamente de 0,22 micrómetros. La filtración por bombeo puede ejercer presión de aire sobre la estructura de flóculos, formando de este modo una primera estructura de nanotubos de carbono uniforme 14. Además, debido a que la membrana microporosa tiene una superficie lisa, la película de nanotubos de carbono puede separarse fácilmente.
- 20 Mediante la etapa de floculación, los nanotubos de carbono se enredan entre ellos debido a la fuerza atractiva de Van der Waals, para formar una estructura de red/estructura de flóculos. De este modo, la primera estructura de nanotubos de carbono 14 tiene una buena resistencia a la tracción. La primera estructura de nanotubos de carbono 14 incluye una pluralidad de microporos formados por los nanotubos de carbono desordenados. El diámetro de los microporos es inferior a 100 micrómetros. Como tal, la superficie específica de la primera estructura de nanotubos de carbono no tiene esencialmente aglutinante, e incluye una gran cantidad de microporos. Por consiguiente, cuando se usa la primera estructura de nanotubos de carbono 14 en el ánodo de la batería de litio, puede aumentar la cantidad de intercalación de los iones de litio, y puede mejorarse la estabilidad de la capa SEI formada en el primer ciclo de carga/descarga, debido a la estructura microporosa especial de la primera estructura de nanotubos de carbono 14. Además, el método para fabricar la primera estructura de nanotubos de carbono 14 es simple, y puede usarse para producción en serie. Un resultado del procedimiento de producción del método, es que el grosor y la densidad superficial de la primera estructura de nanotubos de carbono 14 son controlables.
- 25 30 Será evidente para las personas de habilidad normal en el campo de la presente invención, que el tamaño de la primera estructura de nanotubos de carbono 14 puede fijarse arbitrariamente, y depende de las necesidades reales de utilización (por ejemplo, una batería de litio en miniatura). La primera estructura de nanotubos de carbono 14 puede cortarse en tamaños más pequeños al aire libre.
- 35 En la etapa (b), la primera estructura de nanotubos de carbono 14 puede formarse mediante las etapas de: (b1'') extraer al menos dos películas de nanotubos de carbono de la disposición de nanotubos de carbono, usando un utensilio (por ejemplo, cinta adhesiva u otro utensilio que permita que múltiples nanotubos de carbono se adhieran y retiren simultáneamente); y (b2'') proporcionar un miembro de soporte y disponer las películas de nanotubos de carbono en el miembro de soporte a lo largo de diferentes direcciones, solapándose las películas de nanotubos de carbono unas con otras para obtener la primera estructura de nanotubos de carbono 14.
- 40 En la etapa (b1''), las películas de nanotubos de carbono pueden extraerse, de manera beneficiosa, de la disposición superalineada de nanotubos de carbono, mediante las subetapas de: (b1''1) seleccionar una pluralidad de segmentos de nanotubos de carbono con una anchura predeterminada; (b1''2) retirar los segmentos de nanotubos de carbono a una velocidad constante/uniforme para formar una película de nanotubos de carbono; (b1''3) repetir la etapa (b1''1) y (b1''2) para formar una pluralidad de películas de nanotubos de carbono.
- 45 En la etapa (b1''1), muy útilmente, los segmentos de nanotubos de carbono con una anchura predeterminada pueden seleccionarse usando una cinta adhesiva ancha como utensilio para hacer contacto con la disposición superalineada. En la etapa (b1''2), la dirección de extracción es, de manera útil, sustancialmente perpendicular a la dirección de crecimiento de la disposición superalineada de nanotubos de carbono.
- 50 Más específicamente, durante el procedimiento de extracción, mientras los segmentos de nanotubos de carbono iniciales se sacan, también se sacan otros segmentos de nanotubos extremo con extremo, debido a la fuerza atractiva de Van der Waals entre extremos de los segmentos adyacentes. Este procedimiento de extracción asegura que pueda formarse una película de nanotubos de carbono consecutivos. Los nanotubos de carbono de la película de nanotubos de carbono son todos sustancialmente paralelos a la dirección de retirada, y la película de nanotubos de carbono producida de tal manera es capaz de formarse para tener una anchura seleccionable predeterminada.
- 55 La anchura de la primera película de nanotubos de carbono depende del tamaño de la disposición de nanotubos de carbono. La longitud de la primera película de nanotubos de carbono es arbitraria. En una realización útil, cuando el tamaño del sustrato es de 10,16 cm (4 pulgadas), la anchura de la primera película de nanotubos de carbono está

en el intervalo aproximado desde 1 cm hasta 10 cm, y el grosor de la primera película de nanotubos de carbono está en el intervalo aproximado desde 0,01 hasta 100 micrómetros.

5 En la etapa (b), la primera estructura de nanotubos de carbono 14 puede formarse mediante las etapas de: (b1''') preparar al menos dos películas de nanotubos de carbono; (b2''') solapar al menos dos películas de nanotubos de carbono para lograr una estructura de películas de nanotubos de carbono 16; (b3''') dispersar una pluralidad de partículas de óxido de estaño a nanoescala 18 en la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 para formar una película de material compuesto, obteniendo luego una primera estructura de nanotubos de carbono 14.

En la etapa (b1'''), la película de nanotubos de carbono puede prepararse mediante un método de floculación, un método de presión, o un método de extracción.

10 El método de floculación para obtener una película de nanotubos de carbono incluye las siguientes etapas: separar la disposición de nanotubos de carbono del sustrato para obtener una pluralidad de nanotubos de carbono; añadir una pluralidad de nanotubos de carbono a un disolvente para crear una estructura de flóculos de nanotubos de carbono en el disolvente; separar la estructura de flóculos de nanotubos de carbono del disolvente; y dar forma de película de nanotubos de carbono a la estructura de flóculos de nanotubos de carbono separada. La película de  
15 nanotubos de carbono preparada por el método de floculación incluye una pluralidad de nanotubos de carbono isotrópicos enredados unos con otros y distribuidos desordenadamente.

20 El método de presión para obtener una película de nanotubos de carbono incluye las siguientes etapas: hacer presión sobre la disposición de nanotubos de carbono usando un aparato de compresión, formando de ese modo una película de nanotubos de carbono. La película de nanotubos de carbono preparada mediante el método de presión incluye una pluralidad de nanotubos de carbono alineados a lo largo de una o más direcciones.

En la presente realización, se adopta el método de extracción para preparar la película de nanotubos de carbono.

25 En la etapa (b2'''), después de extraerse de la disposición de nanotubos de carbono, las películas de nanotubos de carbono pueden estar, de manera útil, solapadas unas con otras para formar una estructura de películas de nanotubos de carbono 16. Ha de observarse que porque los nanotubos de carbono en la disposición superalineada de la etapa (a) tienen una alta pureza y una alta superficie específica, la película de nanotubos de carbono es adhesiva. Como tales, las películas de nanotubos de carbono adyacentes se combinan mediante la fuerza atractiva de Van der Waals para formar una estructura estable de películas de nanotubos de carbono 16. El número de películas de nanotubos de carbono y el ángulo entre las direcciones alineadas de dos películas de nanotubos de carbono adyacentes pueden ser fijados arbitrariamente o fijados conforme a las necesidades/uso reales. Muy  
30 útilmente, en la presente realización, la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 incluye 200 películas de nanotubos de carbono, y el ángulo entre las direcciones alineadas de dos películas de nanotubos de carbono adyacentes puede ser, de manera oportuna, aproximadamente de 90°.

35 Muy adecuadamente, puede proporcionarse además, de manera ventajosa, después de la etapa (b2'''), una etapa adicional (b4''') de tratar la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 en el ánodo 10 de la batería de litio con un disolvente orgánico.

40 En la etapa (b4'''), la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 puede tratarse, de manera beneficiosa, mediante cualquiera de dos métodos: dejar caer un disolvente orgánico desde un cuentagotas para empapar una superficie completa de la estructura de películas de nanotubos de carbono 16, o sumergir la estructura de película de nanotubos de carbono 16 en un recipiente que contiene un disolvente orgánico. El disolvente orgánico se puede volatilizar, y puede seleccionarse del grupo que consiste en etanol, metanol, acetona, dicloroetano, cloroformo, y sus combinaciones. Muy adecuadamente, el disolvente orgánico es etanol. Después de empaparse con el disolvente orgánico, los segmentos de nanotubos de carbono de la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 pueden encogerse, al menos parcialmente, para formar fibras de nanotubos de carbono debido a la tensión superficial creada por el disolvente orgánico. Debido a la disminución de la superficie específica por medio del empaquetado, el  
45 coeficiente de fricción de la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 se reduce, pero la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 mantiene una alta resistencia mecánica y dureza. Como tal, la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 puede usarse de manera útil después del procedimiento de tratamiento. Además, después de tratarse con el disolvente orgánico, debido al encogimiento de los segmentos de nanotubos de carbono para formar fibras de nanotubos de carbono, los segmentos de nanotubos de carbono paralelos en una capa están relativamente alejados (especialmente comparados con la distribución inicial de los segmentos de nanotubos de carbono) unos de otros, y están orientados de manera transversal respecto a los segmentos de nanotubos de carbono paralelos de capas adyacentes. Como tal, puede formarse de este modo la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 con una estructura microporosa (es decir, los microporos están definidos por los espacios/huecos entre segmentos adyacentes).

55 Ha de entenderse que la estructura microporosa está relacionada con el número de capas de la estructura de películas de nanotubos de carbono 16. Cuanto mayor sea el número de capas que se formen en la estructura de películas de nanotubos de carbono 16, mayor será el número de segmentos en la estructura de películas de

nanotubos de carbono 16. Por consiguiente, el espacio entre segmentos adyacentes y el diámetro de los microporos se reducirá.

5 Será evidente para las personas de habilidad normal en el campo de la presente invención, que el tamaño de la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 es arbitrario, y depende de las necesidades reales de utilización (por ejemplo, una batería de litio en miniatura). Puede usarse un haz de láser para cortar la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 en tamaños más pequeños al aire libre.

10 En la etapa (b3'''), la primera estructura de nanotubos de carbono 14 puede formarse, de manera ventajosa, mediante las subetapas de: (b3'''1) modificar la estructura de películas de nanotubos de carbono 16; (b3'''2) revestir la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 con sal de estaño; (b3'''3) cubrir la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 con sal de estaño; (b3'''4) hidrolizar el ión de estaño de la sal de estaño para formar las partículas de óxidos de estaño a nanoescala 18; y (b3'''5) calentar la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 para eliminar el polímero, obteniendo luego una primera estructura de nanotubos de carbono 14.

15 En la etapa (b3'''1), la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 está dispuesta en un recipiente que contiene un ácido inorgánico, a una temperatura de 90°C a 140°C durante 4 a 6 horas. Los extremos de los nanotubos de carbono están abiertos por la corrosión del ácido. Además, la pared interna y la pared externa de los nanotubos de carbono están modificadas (es decir, modificación de la superficie de los nanotubos de carbono). En la presente realización, la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 está dispuesta en una caldera de muy alta presión con ácido nítrico dentro, a aproximadamente 120°C durante aproximadamente 5 horas.

20 En la etapa (b3'''2), la estructura de películas de nanotubos de carbono modificada 16 se sumerge en una disolución de polímero durante 5 a 7 horas. Después de revestir con el polímero, la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 se lava para eliminar el polímero inestable y en exceso. Muy adecuadamente, la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 se sumerge en una disolución de polivinilpirrolidona (PVP) en etanol o acetona como disolvente.

25 En la etapa (b3'''3), la estructura de películas de nanotubos de carbono revestida con polímero 16 está dispuesta en un recipiente con una disolución de iones de estaño, a una temperatura de 90°C a 110°C, durante 2 a 4 horas. Luego, el recipiente se enfría libremente a temperatura ambiente. Como tal, se forma una sal de estaño sobre la superficie de la estructura de películas de nanotubos de carbono revestida con polímero 16. La disolución de iones de estaño puede ser, de manera beneficiosa, una disolución de una sal inorgánica de estaño en agua o un compuesto orgánico de estaño en etanol o acetona. La concentración del ión de estaño en la disolución puede estar, de manera oportuna, en el intervalo aproximado de 3 mol/l a 10 mol/l. En la presente realización, la estructura de películas de nanotubos de carbono revestida de polímero 16 está dispuesta en una caldera de muy alta presión con una disolución de dicloruro de estaño dihidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a aproximadamente 100°C durante aproximadamente 3 horas. Después de enfriar libremente a temperatura ambiente, la sal de estaño inestable y en exceso sobre la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 se elimina usando acetona.

35 En la etapa (b3'''4), la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 se sumerge en agua. El ión de estaño en la sal de estaño puede hidrolizarse para formar las partículas de óxido de estaño a nanoescala 18 a temperatura ambiente. Además, el ión de estaño puede hidrolizarse rápidamente a alta temperatura o en condiciones alcalinas. En la presente realización, muy adecuadamente, la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 se sumerge en amoníaco a 50°C. Como tales, las partículas de óxido de estaño a nanoescala 18 se forman y se adsorben en las paredes de los nanotubos de carbono de la estructura de películas de nanotubos de carbono 16, o llenan los espacios/huecos de la estructura de películas de nanotubos de carbono 16.

40 En la etapa (b3'''5), el polímero que reviste la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 se descompone a alta temperatura. Muy útilmente, la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 revestida con el polímero puede calentarse a una temperatura de 300°C a 400°C durante 20 a 40 minutos en un gas protector (por ejemplo, nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), o un gas noble). En la presente realización, la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 revestida con polímero se calienta a 350°C durante aproximadamente 30 minutos, para obtener la primera estructura de nanotubos de carbono 14.

En la etapa (d), la primera estructura de nanotubos de carbono 14 puede prepararse, de manera adecuada, para adherirse a la superficie del colector de corriente negativo 12 mediante un aglutinante.

50 Ha de entenderse que, cuando la primera estructura de nanotubos de carbono 14 incluye sólo una pluralidad de nanotubos de carbono, la primera estructura de nanotubos de carbono 14 es adhesiva debido a su gran superficie específica, de este modo, la primera estructura de nanotubos de carbono 14 puede adherirse directamente al colector de corriente negativo 12 mediante la fuerza atractiva de Van der Waals.

55 En la etapa (c), el colector de corriente negativo 12 puede ser, de manera beneficiosa, un sustrato metálico. Muy adecuadamente, el sustrato metálico es una lámina de cobre.

- 5 Ha de entenderse que, el colector de corriente negativo 12 en el ánodo 10 de la batería de litio de la presente realización es opcional. En otras realizaciones, el ánodo 10 de la batería de litio puede incluir solamente la primera estructura de nanotubos de carbono 14. Debido a la estructura independiente y estable de la película, la primera estructura de nanotubos de carbono 14 puede usarse como el ánodo 10 de la batería de litio, sin el colector de corriente negativo 12.
- 10 Haciendo referencia a la figura 9 y la figura 10, un cátodo 20 de la presente realización incluye un colector de corriente positivo 22 y una segunda estructura de nanotubos de carbono 24 dispuesta sobre el colector de corriente positivo 22. El colector de corriente positivo 22 puede ser, de manera beneficiosa, un sustrato metálico. Muy adecuadamente, el sustrato metálico es una lámina de cobre. La segunda estructura de nanotubos de carbono 24 incluye una estructura de películas de nanotubos de carbono 16, y una pluralidad de partículas de material activo 28 dispersadas en la estructura de películas de nanotubos de carbono 16.
- 15 La estructura de películas de nanotubos de carbono 16 incluye al menos dos películas de nanotubos de carbono solapadas. Cada película de nanotubos de carbono incluye una pluralidad de segmentos de nanotubos de carbono consecutivos unidos extremo con extremo y alineados en la misma dirección. Las al menos dos películas de nanotubos de carbono se cruzan y solapan una con otra. El número de películas de nanotubos de carbono y el ángulo entre las direcciones alineadas de las dos películas de nanotubos de carbono adyacentes se fija arbitrariamente.
- 20 En la presente realización, la anchura de la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 puede estar, adecuadamente, en el intervalo aproximado de 1 cm a 10 cm, y el grosor de la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 puede estar, de manera útil, en el intervalo aproximado de 0,01 micrómetros a 100 micrómetros. La estructura de películas de nanotubos de carbono 16 con una pluralidad de microporos definidos por el espacio entre segmentos de nanotubos de carbono adyacentes. El diámetro de los microporos resultantes puede ser, de manera beneficiosa, inferior a 100 nanómetros.
- 25 Haciendo referencia a la figura 5, muy adecuadamente, la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 incluye 200 películas de nanotubos de carbono solapadas unas con otras. En la presente realización, la anchura de la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 es aproximadamente de 5 cm, y el grosor de la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 es aproximadamente de 50 micrómetros. El ángulo entre las direcciones alineadas de dos películas de nanotubos de carbono adyacentes es aproximadamente de 90°. El diámetro de cada uno de los microporos es aproximadamente de 60 nanómetros.
- 30 Las partículas de material activo 28 se adsorben en la pared de los nanotubos de carbono mediante la fuerza atractiva de Van der Waals, o llenan el espacio entre los segmentos de nanotubos de carbono adyacentes de la estructura de películas de nanotubos de carbono 16. El tamaño de las partículas de material activo 28 puede ser, de manera oportuna, de nanoescala. Muy adecuadamente, el diámetro de las partículas de material activo 28 está en el intervalo aproximado desde 3 nanómetros hasta 10 nanómetros. En la presente realización, el diámetro de las
- 35 partículas de material activo 28 es aproximadamente de 6 nanómetros.
- Las partículas de material activo 28 pueden prepararse, de manera oportuna, de óxidos de metales de transición y óxidos mixtos de metales de transición tales como óxido de litio y manganeso de tipo espinela (por ejemplo,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), fosfato de litio y hierro de tipo olivino (por ejemplo,  $\text{LiFePO}_4$ ), y óxido de litio y cobalto de tipo estratificado (por ejemplo,  $\text{LiCoO}_2$ ).
- 40 Ha de entenderse que el colector de corriente positivo 22, en el cátodo 20 de la batería de litio de la presente realización, es opcional. En otra realización, el cátodo 20 de la batería de litio puede incluir solamente la segunda estructura de nanotubos de carbono 24. Debido a la pluralidad de películas de nanotubos de carbono que se apilan para formar una estructura de películas autosustentable y estable, la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 puede usarse como cátodo 20 en la batería de litio sin el colector de corriente positivo 22.
- 45 La estructura de películas de nanotubos de carbono 16 en la presente realización, tiene una superficie específica extremadamente grande (es decir, superficie por gramo de material sólido). Como tal, una cantidad relativamente grande de partículas de material activo 28 puede adsorberse en las paredes de los nanotubos de carbono o llenar los microporos de la estructura de nanotubos de carbono 14. Por consiguiente, puede mejorarse la capacidad de carga/descarga de la batería de litio que usa el cátodo basado en nanotubos de carbono descrito anteriormente.
- 50 Además, ya que las partículas de material activo están dispersadas uniformemente en la segunda estructura de nanotubos de carbono 24, puede aumentarse la conductividad del cátodo.
- 55 Haciendo referencia a la figura 11, un método para fabricar el cátodo 20 de la batería de litio incluye las etapas de: (e) proporcionar la menos dos películas de nanotubos de carbono para formar una estructura de películas de nanotubos de carbono 16; y (f) proporcionar una pluralidad de partículas de material activo 18, dispersar la partículas de material activo 28 en la estructura de nanotubos de carbono 16 para formar una segunda estructura de nanotubos de carbono 24; (g) proporcionar un colector de corriente positivo 22, y disponer la segunda estructura de nanotubos de carbono 24 sobre el colector de corriente positivo 22 para obtener el cátodo 20 de la batería de litio.

En la etapa (f), la segunda estructura de nanotubos de carbono 14 puede formarse, de manera ventajosa, mediante las subetapas de: (f1) proporcionar una preforma o un precursor del material activo; (f2) sumergir la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 en la preforma o el precursor del material activo para formar la segunda estructura de nanotubos de carbono 24.

- 5 El material activo puede ser, de manera oportuna, óxidos de metales de transición y óxidos mixtos de metales de transición tales como óxido de litio y manganeso de tipo espinela (por ejemplo,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), fosfato de litio y hierro de tipo olivino (por ejemplo,  $\text{LiFePO}_4$ ), y óxido de litio y cobalto de tipo estratificado (por ejemplo,  $\text{LiCoO}_2$ ).

- 10 En una realización útil de la etapa (f), la preforma del material activo puede ser, adecuadamente, una mezcla del material activo y un disolvente. El disolvente puede seleccionarse, de manera beneficiosa, del grupo que consiste en agua, etanol, acetona, y sus combinaciones. Muy útilmente, el material activo puede estar saturado en el disolvente. La estructura de películas de nanotubos de carbono 16 puede estar, de manera ventajosa, sumergida en la preforma del material activo durante un periodo de tiempo hasta que el disolvente se volatiliza completamente. De este modo, las partículas de material activo 28 pueden dispersarse uniformemente en la estructura de películas de nanotubos de carbono 16.

- 15 En otra realización de la etapa (f), la preforma puede ser, de manera útil, el material activo en estado gaseoso a temperatura elevada. La estructura de películas de nanotubos de carbono 16 puede estar dispuesta directamente en el gas del material activo durante 0,5 a 2 horas en un gas protector. Después de enfriar a temperatura ambiente, la partículas de material activo 28 pueden formarse y dispersarse uniformemente en la estructura de películas de nanotubos de carbono 16. El gas protector puede prepararse, de manera beneficiosa, de al menos nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), y un gas noble.

- 20 En la etapa (f), el precursor es una mezcla de al menos dos agentes reaccionantes para preparar el material activo. Los agentes reaccionantes pueden estar, de manera oportuna, en estado gaseoso, estado líquido, o mezclados con un disolvente. La estructura de películas de nanotubos de carbono 16 puede estar, adecuadamente, sumergida en el precursor durante un periodo de tiempo. Después de la reacción de los agentes reaccionantes, las partículas de material activo 28 pueden formarse y dispersarse uniformemente en la estructura de películas de nanotubos de carbono 16. Ha de entenderse que las impurezas formadas por la reacción pueden eliminarse mediante una etapa de lavado/filtración.

- 25 En la presente realización, la preforma es una disolución saturada de  $\text{LiCoO}_2$  en agua. La estructura de películas de nanotubos de carbono 16 se sumerge en la preforma durante varias horas hasta que el agua se consume. De este modo, en la segunda estructura de nanotubos de carbono 24 que resulta, las partículas de  $\text{LiCoO}_2$  están dispersadas uniformemente en la estructura de películas de nanotubos de carbono 16.

En la etapa (g), el colector de corriente positivo 22 puede ser, de manera beneficiosa, un sustrato metálico. Muy adecuadamente, el sustrato metálico es una lámina de cobre.

- 30 Ha de entenderse que, en la etapa (g), el colector de corriente positivo 22 en el cátodo de la batería de litio es opcional. En otra realización, el cátodo de la batería de litio puede incluir solamente la segunda estructura de nanotubos de carbono 24. Debido a que una pluralidad de películas de nanotubos de carbono se solapa para formar una estructura de películas autosustentable y estable, la segunda estructura de nanotubos de carbono 24 puede usarse solamente como el cátodo de la batería de litio sin el colector de corriente positivo 22.

- 35 El cátodo 20 de la presente realización incluye la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 y las partículas de material activo 28 dispersadas uniformemente en ella. Como tal, la conductividad del cátodo puede aumentarse. Además, la capacidad de la batería de litio que usa el cátodo 20 descrito anteriormente puede mejorarse debido a su resistencia reducida. Adicionalmente, el método para fabricar el cátodo 20 descrito anteriormente es simple y adecuado para producción en serie.

- 40 Haciendo referencia a la figura 12, una batería de litio 100 incluye un recipiente 50, un ánodo 10, un cátodo 20, un electrolito 30, y un separador 40. El ánodo 10, el cátodo 20, el electrolito 30, y el separador 40 están dispuestos en el recipiente 50. El recipiente 50 se llena con el electrolito 30. El cátodo 20 y el ánodo 10 están separados mediante el separador 40. El cátodo 20 incluye un colector de corriente positivo 22 y una segunda estructura de nanotubos de carbono 24 sobre él. La segunda estructura de nanotubos de carbono 24 incluye una estructura de películas de nanotubos de carbono 16 y una pluralidad de partículas de material activo 28 dispersadas en la estructura de películas de nanotubos de carbono 16. El ánodo 10 incluye un colector de corriente negativo 12 y una primera estructura de nanotubos de carbono 14 dispuesta sobre él. Un terminal positivo 80 está dispuesto sobre las partes superiores del colector de corriente positivo 22 del cátodo 20. Un terminal negativo 60 está dispuesto sobre las partes superiores del colector de corriente negativo 12 del ánodo 10.

- 45 Los materiales del cátodo 20, el separador 40, y el electrolito 30 pueden ser materiales comunes conocidos en la técnica. En la presente realización, la primera estructura de nanotubos de carbono 14 es una película de nanotubos de carbono con una pluralidad de nanotubos de carbono alineados a lo largo de cierta dirección. La estructura de películas de nanotubos de carbono 16 incluye al menos dos películas de nanotubos de carbono solapadas. Las

partículas de material activo 28 pueden prepararse, de manera oportuna, de óxidos de metales de transición y óxidos mixtos de metales de transición tales como óxido de litio y manganeso de tipo espinela (por ejemplo,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), fosfato de litio y hierro de tipo olivino (por ejemplo,  $\text{LiFePO}_4$ ), y óxido de litio y cobalto de tipo estratificado (por ejemplo,  $\text{LiCoO}_2$ ). El peso del ánodo es aproximadamente de 50 microgramos. El material del separador es poliolefina.

Haciendo referencia a la tabla 1, se muestran las prestaciones en ciclos del ánodo basado en nanotubos de carbono de la batería de litio a temperatura ambiente. El ánodo de la batería de litio tiene una alta eficiencia en carga/descarga, alta capacidad, y buenas prestaciones en ciclos. La capacidad de descarga del primer ciclo de la batería de litio está por encima de 700 mAh/g. La eficiencia del primer ciclo está por encima de 140%. Después de 11 ciclos, la retención de la capacidad está por encima de 90%.

Tabla 1

Número de ciclos	Corriente de carga (mAh)	Corriente de descarga (mAh)	Eficiencia
1	0	0,1094	0
2	0,0255	0,0382	149,8
3	0,0270	0,0321	118,5
4	0,0252	0,0293	116,2
5	0,0242	0,0277	114,1
6	0,0241	0,0271	112,3
7	0,0236	0,0264	111,6
8	0,0234	0,026	110,8
9	0,023	0,0259	110,3
10	0,0227	0,0257	109,1
11	0,0229	0,0259	109,6
12	0,0226	0,0254	108
13	0,0227	0	0

Será evidente para las personas con habilidad normal en el campo de la presente invención, que la composición del cátodo y el electrolito no está limitada a los materiales mencionados anteriormente. La película de nanotubos de carbono no tiene esencialmente aglutinante, e incluye una gran cantidad de microporos. La cantidad de intercalación de los iones de litio puede aumentarse, debido a la estructura microporosa especial de láminas del ánodo. La estabilidad de la capa SEI formada en el primer ciclo de carga y descarga puede mejorarse debido a la película de nanotubos de carbono. Como tal, el electrolito usado en la batería de litio puede seleccionarse de un intervalo más amplio de electrolitos comunes. Adicionalmente, los nanotubos de carbono se hacen crecer uniformemente en la disposición de nanotubos de carbono. Como tales, los nanotubos de carbono que se han hecho crecer están dispersados uniformemente en la película de nanotubos de carbono. El cátodo 20 de la presente realización incluye la estructura de películas de nanotubos de carbono 16 y las partículas de material activo 28 dispersadas uniformemente en ella. Como tal, la conductividad del cátodo puede aumentarse. Además, la capacidad de la batería de litio que usa el cátodo 20 descrito anteriormente puede mejorarse, debido a su resistencia reducida. Adicionalmente, el método para fabricar el cátodo 20 y el ánodo 10 descritos anteriormente es simple y adecuado para producción en serie.

También ha de entenderse que la descripción anterior y las reivindicaciones orientadas a un método pueden incluir alguna indicación en referencia a ciertas etapas. Sin embargo, la indicación usada ha de verse solamente con un propósito de identificación y no como una sugerencia en cuanto a un orden para las etapas.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Una batería de litio, que comprende:
- 5 un ánodo que comprende una estructura de películas de nanotubos de carbono que comprende al menos dos películas de nanotubos de carbono solapadas, en la que cada película de nanotubos de carbono comprende una pluralidad de nanotubos de carbono consecutivos unidos extremo con extremo y alineados a lo largo de una misma dirección;
- un cátodo;
- un separador usado para separar el ánodo del cátodo;
- un recipiente con el ánodo, el cátodo y el separador dispuestos en él; y
- 10 un electrolito que llena el recipiente.
- 2.- La batería de litio conforme a la reivindicación 1, que comprende además un colector de corriente negativo, y la estructura de películas de nanotubos de carbono está dispuesta sobre una superficie del colector de corriente.
- 3.- Una batería de litio, que comprende:
- un ánodo;
- 15 un cátodo que comprende una estructura de películas de nanotubos de carbono que comprende al menos dos películas de nanotubos de carbono solapadas, y una pluralidad de partículas de material activo dispersadas en la estructura de películas de nanotubos de carbono, en el que cada película de nanotubos de carbono comprende una pluralidad de nanotubos de carbono consecutivos unidos extremo con extremo, y alineados a lo largo de una misma dirección;
- 20 un separador usado para separar el ánodo del cátodo;
- un recipiente con el ánodo, el cátodo y el separador dispuestos en él; y
- un electrolito que llena el recipiente.
- 4.- La batería de litio conforme a la reivindicación 3, en la que el diámetro de las partículas de material activo está en el intervalo aproximado desde 3 nanómetros hasta 10 nanómetros, y las partículas de material activo pueden prepararse de óxidos de metales de transición y óxidos mixtos de metales de transición tales como óxido de litio y manganeso de tipo espinela, fosfato de litio y hierro de tipo olivino, y óxido de litio y cobalto de tipo estratificado.
- 25 5.- La batería de litio conforme a la reivindicación 3, que comprende además un colector de corriente positivo, y la estructura de películas de nanotubos de carbono está dispuesta sobre una superficie del colector de corriente positivo.
- 6.- Un método para fabricar un ánodo de una batería de litio, comprendiendo el método las etapas de:
- 30 (a) proporcionar una disposición de nanotubos de carbono;
- (b) preparar una estructura de películas de nanotubos de carbono que comprende al menos dos películas de nanotubos de carbono solapadas, en la que cada película de nanotubos de carbono comprende una pluralidad de nanotubos de carbono consecutivos unidos extremo con extremo y alineados a lo largo de una misma dirección;
- 35 (c) proporcionar un colector de corriente negativo; y
- (d) disponer una estructura de películas de nanotubos de carbono sobre el colector de corriente, y de ese modo, obtener el ánodo de la batería de litio.
- 7.- El método conforme a la reivindicación 6, en el que la etapa (b) comprende además las etapas siguientes de:
- 40 (b1") extraer al menos dos películas de nanotubos de carbono de la disposición de nanotubos de carbono, usando un utensilio;
- (b2") proporcionar un miembro de soporte y disponer las al menos dos películas de nanotubos de carbono en el miembro de soporte a lo largo de diferentes direcciones, solapándose las al menos dos películas de nanotubos de carbono unas con otras para obtener la estructura de películas de nanotubos de carbono.
- 45 8.- El método conforme a la reivindicación 7, en el que la etapa (b1") comprende además las etapas siguientes de:

(b1"1) seleccionar una pluralidad de segmentos de nanotubos de carbono con una anchura predeterminada;

(b1"2) retirar los segmentos de nanotubos de carbono a una velocidad constante/uniforme para formar una película de nanotubos de carbono;

(b1"3) repetir la etapa (b1"1) y (b1"2) para formar una pluralidad de películas de nanotubos de carbono.

5 9.- El método conforme a la reivindicación 7, en el que la estructura de películas de nanotubos de carbono tiene una pluralidad de microporos, definidos por los espacios entre los segmentos de nanotubos de carbono adyacentes.

10.- La batería de litio conforme a la reivindicación 1, en la que los nanotubos de carbono en la película de nanotubos de carbono están unidos extremo con extremo mediante la fuerza atractiva de Van der Waals.

10

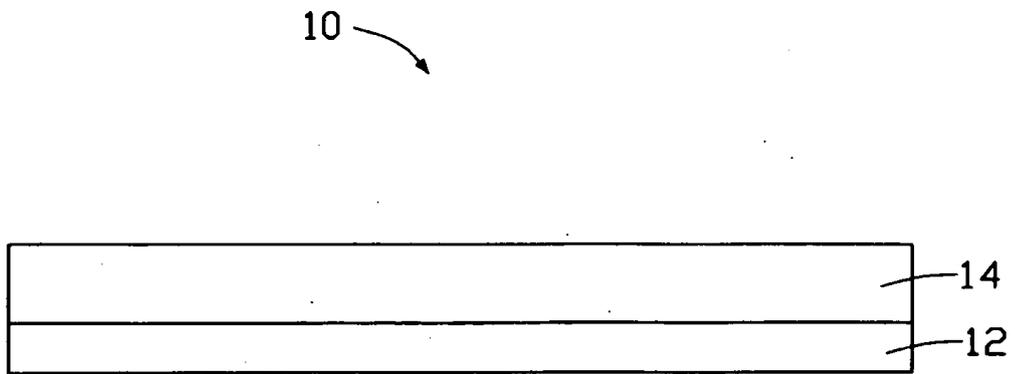


FIG. 1

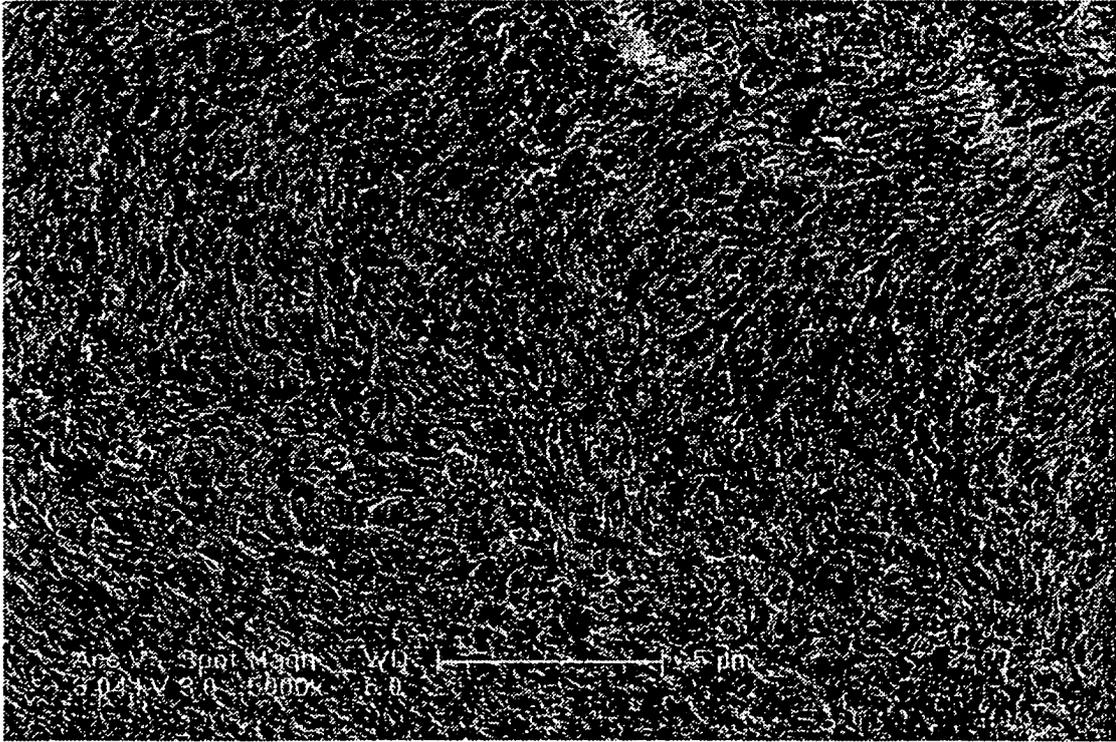


FIG2

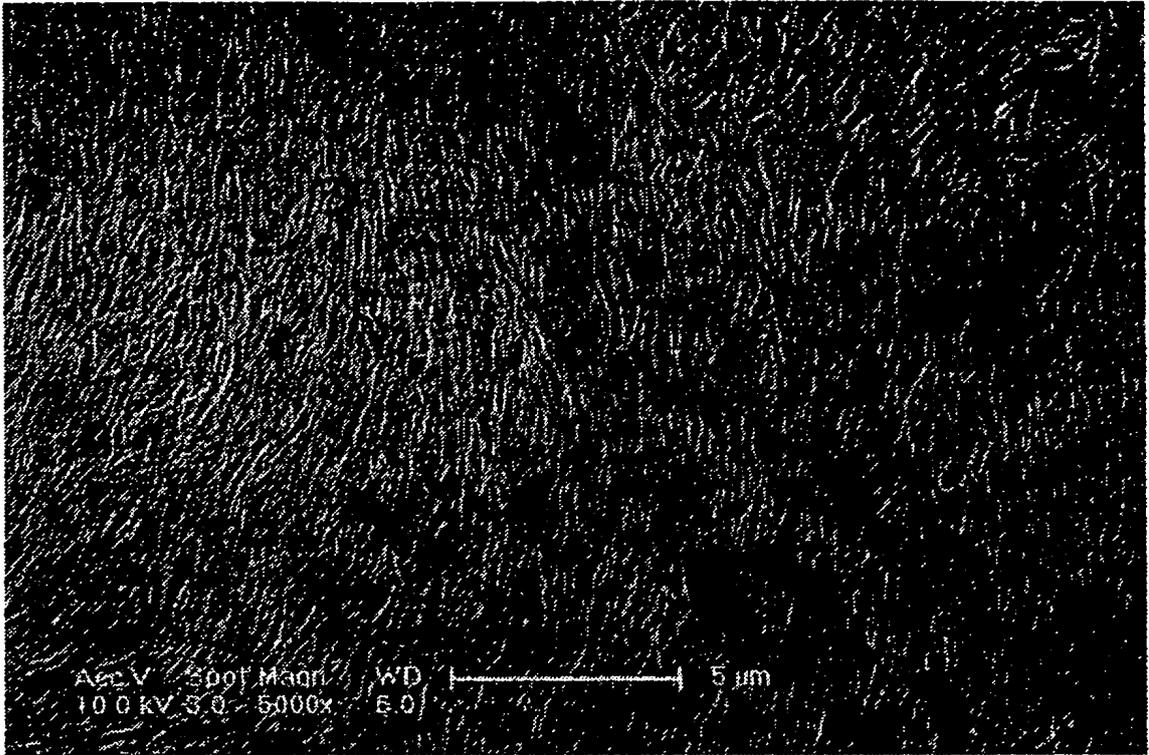


FIG3

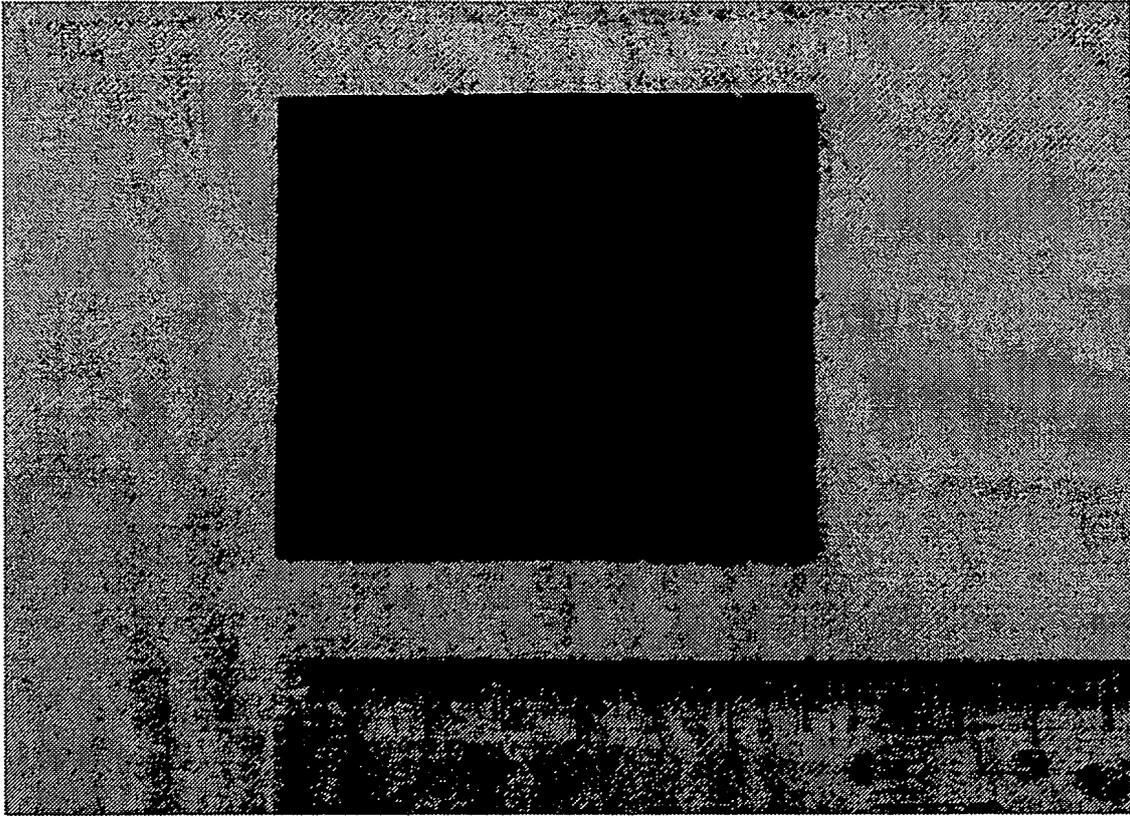


FIG 4

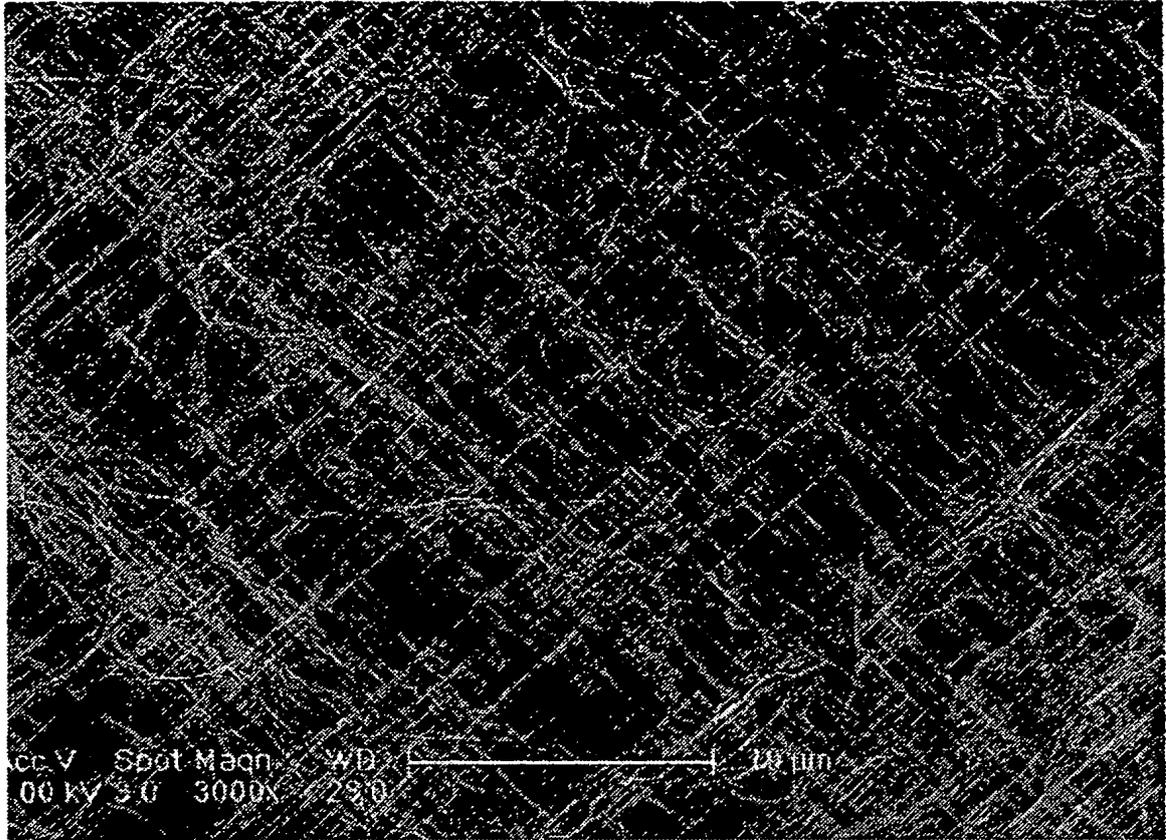


FIG 5

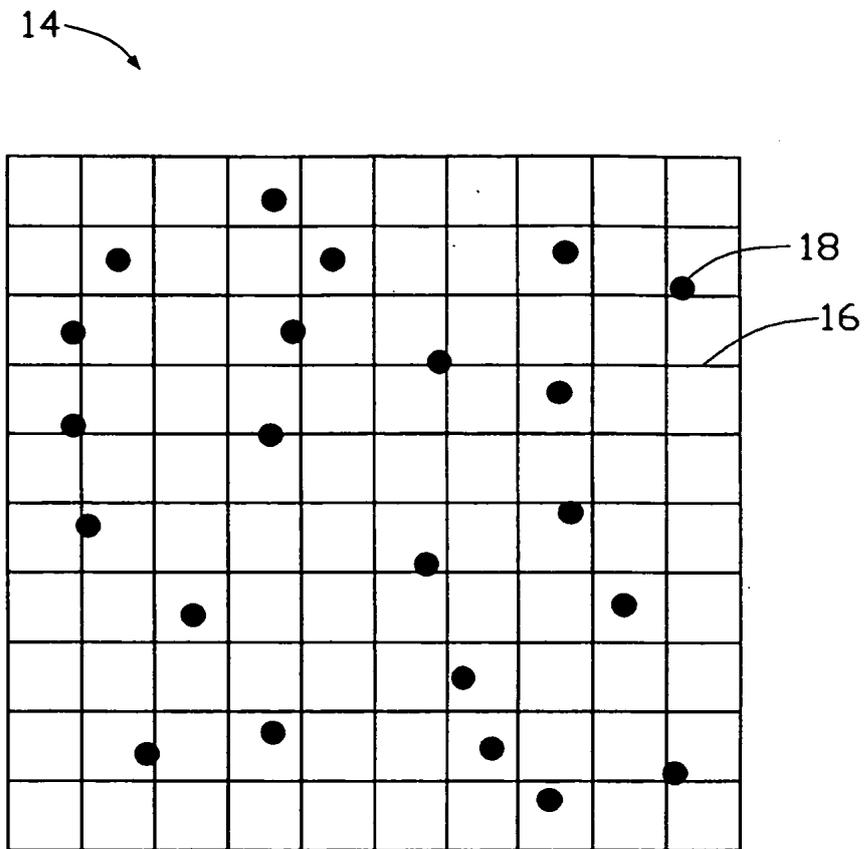


FIG. 6

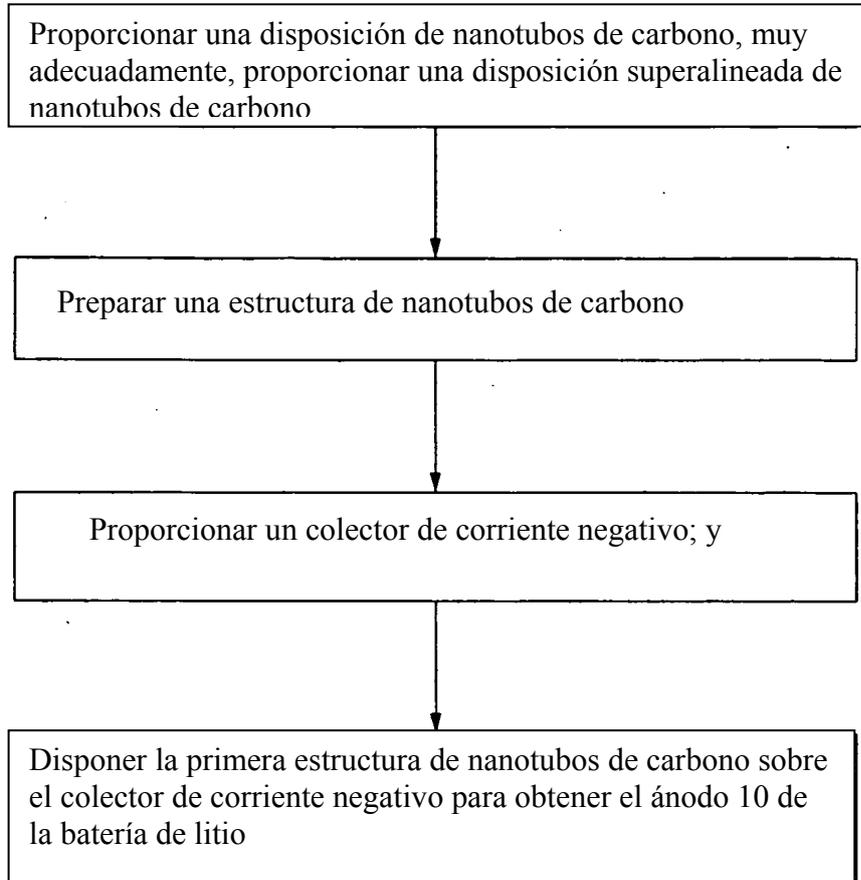


FIG. 7



FIG. 8

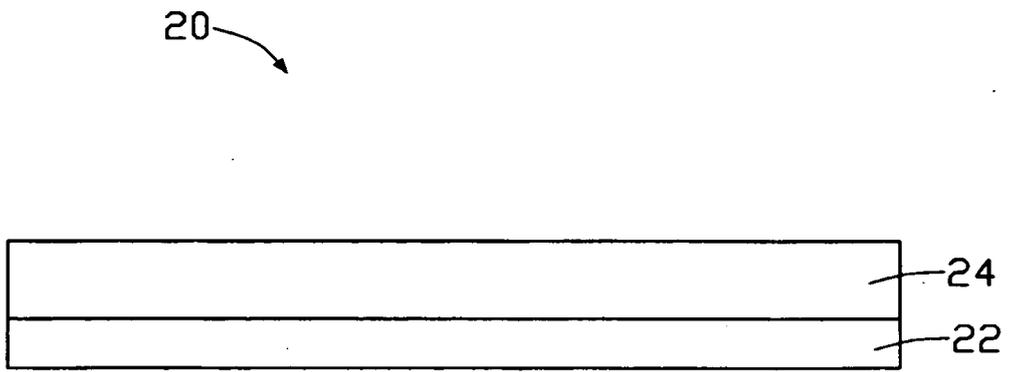


FIG. 9

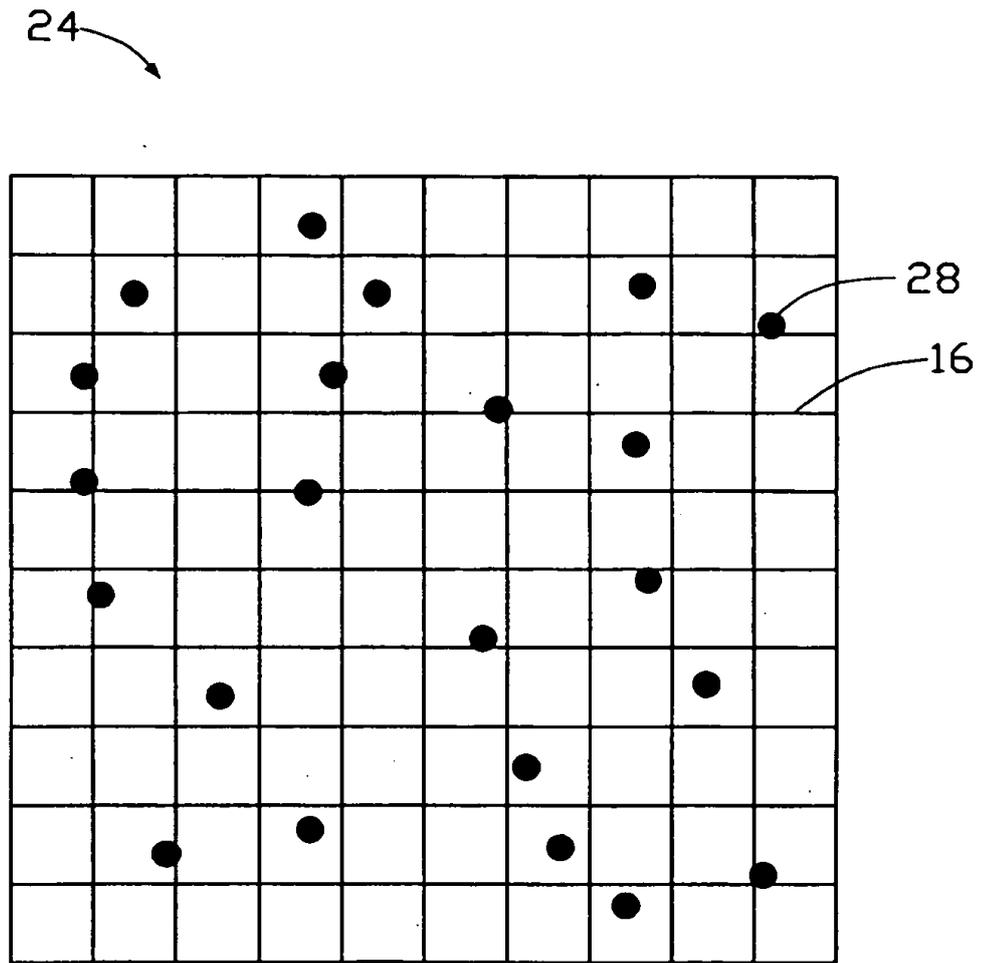


FIG. 10

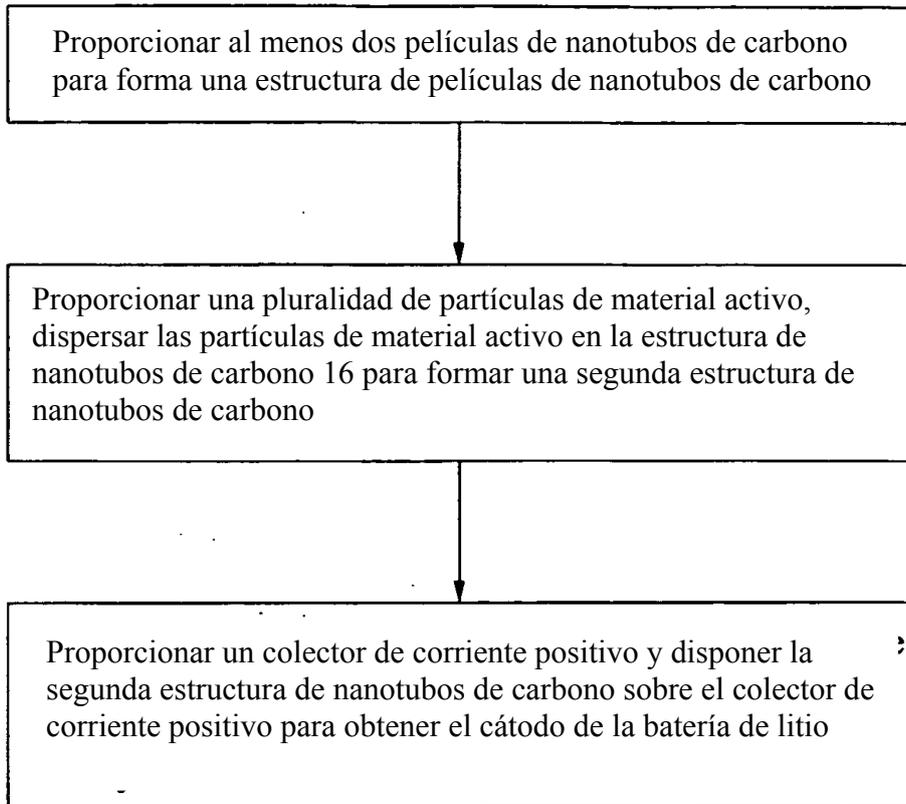


FIG. 11

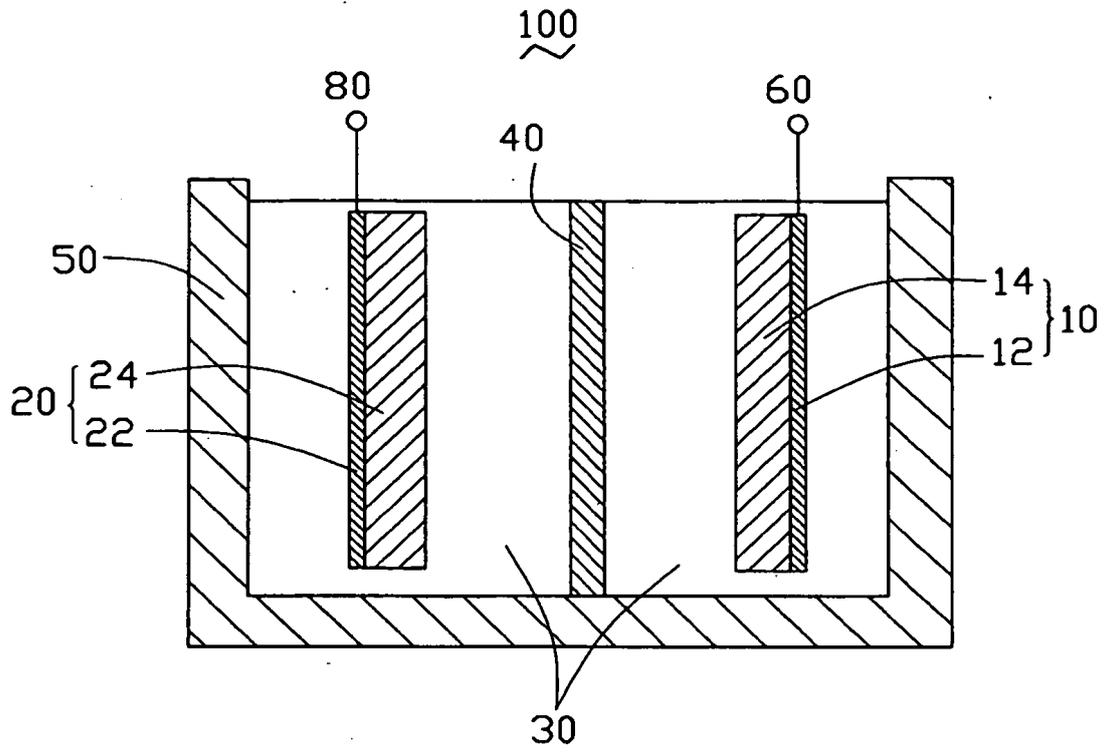


FIG. 12