

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 883**

51 Int. Cl.:

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 4/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2010** **PCT/US2010/060349**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2011** **WO11075489**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2010** **E 10812970 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019** **EP 2514008**

54 Título: **Dispositivos de almacenamiento y recolección de energía de alto rendimiento que contienen nanotubos exfoliados que han adjuntado partículas a nanoescala**

30 Prioridad:

18.12.2009 US 288025 P

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

12.12.2019

73 Titular/es:

MOLECULAR REBAR DESIGN, LLC (100.0%)
13477 Fitzhugh Road
Austin, TX 78736, US

72 Inventor/es:

BOSNYAK, CLIVE, P. y
SWOGGER, KURT, W.

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 734 883 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

Dispositivos de almacenamiento y recolección de energía de alto rendimiento que contienen nanotubos exfoliados que han adjuntado partículas a nanoescala

Campo de la invención

- 5 Esta divulgación se relaciona en general con dispositivos mejorados de almacenamiento o recolección de energía y, en particular, con baterías, ultracondensadores y dispositivos fotovoltaicos que utilizan componentes que contienen microtúbulos que se han exfoliado y tienen partículas o capas a nanoescala unidas.

Antecedentes de la invención

- 10 Los nanotubos de carbono (CNT) se consideran materiales atractivos para su uso en dispositivos de almacenamiento de energía debido a las propiedades individuales de nanotubos de alta resistencia y conductividad eléctrica. Se ha reconocido que los nanotubos de carbono son potencialmente útiles en baterías de iones de litio debido a la intercalación de iones de litio con las capas de grafeno, como se describe en la Patente de Estados Unidos 7,060,390. Otro ejemplo del uso de nanotubos de carbono se puede encontrar en el documento US 2006/0286456, en el que se describe una nanobatería de ion litio que comprende material de electrodo de una mezcla de nanopartículas de litio y
- 15 nanotubos de carbono. El desafío con el uso generalizado actual de los nanotubos de carbono, en particular con los nanotubos de carbono de pared simple y de pared doble, es la ausencia de un método robusto, eficiente e inocuo para desbarbar completamente los agregados de nanotubos en un estado individualmente disperso (es decir, estado exfoliado). Por lo tanto, el uso anterior de los nanotubos de carbono en los dispositivos de almacenamiento de energía ha sido limitado en su rendimiento al no poder acceder completamente al área de superficie activa. Asimismo, los CNT
- 20 son difíciles de obtener de alta pureza (> aproximadamente el 96 por ciento en peso) mediante la eliminación de sus residuos catalíticos y estructuras de carbono no tubulares que surgen de su síntesis.

- El obstáculo para la exfoliación de las CNT surge porque inmediatamente después de su síntesis, los tubos se ensamblan fácilmente en configuraciones paralelas que conducen a lo que comúnmente se conoce como haces o cuerdas. Como consecuencia de ello, se producen energías de unión formidables de van der Waals de
- 25 aproximadamente 20kBT por cada nanómetro resultante de solapamiento de tubos y, por lo tanto, se produce la formación de agregados que son muy difíciles de separar por completo. Para superar las fuerzas de van der Waals se han empleado varios enfoques, tales como la funcionalización química de tubos, tensioactivos y similares. Estos enfoques solo han tenido éxito en la producción de nanotubos exfoliados de mayor rendimiento después de una degradación severa de la longitud inicial del tubo. Los nanotubos de carbono de longitud muy reducida adolecen de
- 30 una menor resistencia y conductancia y, por lo tanto, limitan su rendimiento total en dispositivos de almacenamiento o recolección de energía.

- Los nanotubos de carbono alineados todavía tienen asociaciones considerables de van der Waals que causan la aglomeración local de los nanotubos de carbono y, por lo tanto, reducen el área de superficie activa. Además, el desafío con los materiales compuestos de nanotubos de carbono alineados es que el agrietamiento en la dirección del
- 35 tubo puede ocurrir más fácilmente que en los materiales compuestos de nanotubos de carbono orientados al azar. Además, se piensa que el coste asociado con las técnicas especializadas para hacer crecer los nanotubos de carbono en conjuntos verticales y su manejo para hacer electrodos comerciales es prohibitivamente alto.

- Las baterías de litio, Li, ion están recibiendo una atención considerable en las aplicaciones, que varían desde dispositivos electrónicos portátiles hasta vehículos eléctricos, debido a su densidad de energía superior sobre otras tecnologías de baterías recargables. Sin embargo, las demandas de baterías de iones de litio más ligeras, más delgadas y de mayor capacidad han requerido un desarrollo concertado de tanto electrodos como electrolitos mejorados para ampliar la capacidad de la batería, el ciclo de vida útil y las tasas de descarga y carga, al mismo tiempo que se mantiene el mayor grado de seguridad disponible.
- 40

- Las baterías de ion Li para vehículos típicamente requieren densidades de energía tres veces más altas que las disponibles en la actualidad para cumplir con los requisitos de volumen/peso y para reducir el número de celdas en la batería y el coste del sistema. Las baterías de Li no son intrínsecamente tolerantes a condiciones de abuso, tal como un cortocircuito (incluyendo un cortocircuito interno), sobrecarga, descarga excesiva, aplastamiento o exposición al fuego y/o otros entornos de alta temperatura. El uso de la química de Li en estas baterías más grandes (energía) aumenta la urgencia de abordar estos problemas. La capacidad para alcanzar una vida útil de 15 años, o 300,000
- 45 ciclos de HEV, o 5,000 ciclos de EV no se ha probado en las baterías de iones de Li convencionales y se anticipa que será difícil debido a las expansiones/fallas de volumen indeseables en los electrodos y reacciones secundarias de Li con el electrolito en voltajes superiores a unos cuatro voltios.
- 50

- Las baterías generalmente incluyen un cátodo, un ánodo y un electrolito. Comercialmente, el material más popular para el ánodo de una batería de ion Li es el grafito. El cátodo es generalmente uno de los tres materiales: un óxido en capas, tal como el óxido de litio y cobalto, uno basado en un polianión, tal como el fosfato de litio y hierro, o una espinela, tal como el óxido de litio y manganeso. La batería común de iones de litio comercializada por Sony utiliza un compuesto inorgánico, LiCoO₂ como el material de cátodo y grafito en el ánodo. El LiCoO₂ tiene una estructura romboédrica en la que los cationes Li y Co rellenan capas alternas de sitios octaédricos que comparten bordes en una
- 55

matriz de oxígeno empaquetada. Durante la carga, el litio se desintercala de las capas del cátodo, se transporta a través de la membrana del separador en un medio electrolito y luego se intercala en el ánodo de carbono. En el proceso de descarga, los iones de litio se desintercalan del ánodo y se vuelven a intercalar en el sitio octaédrico vacío entre las capas en el cátodo. Dependiendo de la elección del material para el ánodo, pueden cambiar drásticamente el cátodo y el electrolito, el voltaje, la capacidad, la vida útil y la seguridad de una batería de iones de litio. Un desafío para las baterías en general es administrar el calor generado en el ánodo durante la descarga. El calor provoca la degradación del electrolito y, por lo tanto, reduce la capacidad de energía con el tiempo.

La densidad de energía específica (por peso o por volumen) está relacionada tanto con el voltaje de trabajo como con la capacidad reversible. El voltaje de trabajo depende del potencial del proceso redox y la capacidad reversible está restringida por la cantidad reversible de intercalación de litio. El par redox disponible debe ubicarse en un intervalo potencial más alto y adecuado, y la estructura del material debe ser estable en un amplio rango de composición para obtener una alta capacidad.

Las reacciones electroquímicas de inserción/extracción de litio implican tanto la difusión de iones de litio en la red como el proceso de transferencia de carga en la superficie de la partícula. Por lo tanto, la conductividad del electrodo incluye la conductividad del ion litio en el volumen del material activo y la conductividad electrónica del electrodo. Una mayor conductividad electrónica es útil para mantener baja la resistencia interna y proporciona una excelente densidad de potencia. Las rutas para superar esta deficiencia incluyen la reducción del tamaño de partícula y el aumento de la conductividad electrónica mediante el recubrimiento de un agente conductor tal como el carbono, como se describe en el documento WO 2009/133807.

Los nanocables de silicio parecen tener un alto potencial para futuras aplicaciones de baterías debido a su capacidad de almacenamiento inherente de 4200 mAh g^{-1} . Sin embargo, el silicio se expande más del 300% en la inserción de Li^+ , lo que ocasiona graves problemas de agrietamiento en el ciclo de carga/descarga. El documento US 2008/0280207 describe una estructura de ánodo que consiste en una capa de silicio (no nanocables) alrededor de una serie paralela de nanotubos de carbono como beneficiosa para mejorar la capacidad. La capa de silicio se deposita utilizando deposición química de vapor de SiH_4 . Los nanotubos de carbono tampoco son exfoliados.

Los polímeros conductores o de alto dieléctrico, tales como polianilina, polipirrol y fluoruro de polivinilideno, se seleccionan a menudo para los ligantes de partículas electroactivas.

Los electrolitos más populares son los de tipo líquido en los que se utilizan frecuentemente carbonatos o ésteres de alcohol simple y glicol como solventes que contienen LiPF_6 como electrolito. Los solventes típicamente son una solución mixta de carbonato de etileno (EC) de constante dieléctrica alta y carbonato de metiletilo (MEC) de baja viscosidad. A veces se utiliza una combinación de γ -butirolactona y LiBF_4 . El carbonato de propileno es un excelente solvente, pero se descompone rápidamente en la superficie del grafito. Si hay un cortocircuito, puede producirse una acumulación de calor muy importante ($> 200^\circ\text{C}$) y encender estos tipos de electrolitos.

Recientemente, los electrolitos de polímeros han atraído mucha atención porque permiten liberarse de la fuga de electrolitos y pueden producir una batería delgada. Los electrolitos de estado sólido y algunos electrolitos poliméricos no necesitan separador. Se han propuesto muchos tipos de electrolitos poliméricos, pero solo unos pocos se utilizan en baterías prácticas. El polisiloxano es uno de interés reciente. Muchos tipos de polielectrolitos sólidos no son un verdadero polímero sólido, sino un gel polimérico que contiene electrolito líquido como plastificante.

El separador tiene dos funciones principales: una es evitar el contacto directo entre el ánodo y el cátodo, mientras que permite una transferencia de masa libre del electrolito, y la otra es una acción del obturador para detener la transferencia de masa en el caso de generación de calor accidental. La película separadora se funde dando como resultado el cierre de los poros. La película de poliolefina orientada biaxialmente se usa comúnmente para obtener una película de alta porosidad.

Un material de ánodo compuesto hecho de nanotubos de carbono con múltiples paredes de silicio/grafito (MWNT) para baterías de ion Li se ha preparado mediante molienda de bolas. Este material de ánodo compuesto mostró una capacidad de descarga de 2274 miliamperios-hora por gramo (mAh/g) en el primer ciclo, y después de 20 ciclos de carga y descarga, se retuvo una capacidad reversible de 584 mAh/g , superior a 218 mAh/g para compuestos de silicio/grafito. Sin embargo, las partículas de silicio parecían estar en una escala de aproximadamente un micrómetro de diámetro y estaban distribuidas irregularmente. Además, no fue evidente la unión de las partículas al MWNT.

Se han investigado electrodos de nanotubos de carbono de múltiples paredes alineados verticalmente (VAMWNT) que crecen en sustratos tales como aluminio o silicio. El estado actual de la técnica de las baterías de iones de litio utiliza grafito como electrodo negativo con una capacidad específica teórica máxima de 372 mAh/g y una capacidad específica práctica que varía de 150 a 370 mAh/g , que se alinearon en la dirección del flujo de corriente. Al alinear los nanotubos de esta manera, se creía posible un mayor acceso y dinámica interfacial entre los iones de litio y los espacios intersticiales de los MWNT, así como las superficies internas y externas de los MWNT. Estos electrodos fueron capaces de producir una capacidad estable y reversible de 650 mAh/g . Como se mencionó anteriormente, los nanotubos de carbono totalmente alineados como se fabrican pueden asociarse para formar haces y es más probable que se agrieten a lo largo de las longitudes de los tubos.

Los nanocables coaxiales de nanotubos de carbono alineados también se han preparado depositando electroquímicamente una capa concéntrica de un polímero conductor apropiado o dióxido de titanio, TiO_2 , sobre un recubrimiento de nanotubos de carbono alineados individuales. Se demostró en el laboratorio que estos nanocables coaxiales de nanotubos de carbono alineados poseen propiedades de transferencia de electrones únicas y se especula que tienen una importancia potencial para una amplia gama de aplicaciones de dispositivos, incluyendo baterías y supercondensadores.

Se han utilizado esteras de nanotubos de carbono y partículas de carbono como sistemas conductores para reemplazar las láminas metálicas. La impregnación de xerogeles del electrodo compuesto de V_2O_5 dio una capacidad específica de reversibilidad de 160 mAh.g^{-1} a una corriente de descarga/carga constante de 95 mA.g^{-1} entre 4 y 2V versus Li/Li^+ . Los métodos de impregnación simple no controlan la distribución espacial de las partículas para prevenir fluctuaciones de densidad de carga local y estructura estable en el tiempo. Se cree que el control de la distribución de las partículas o capas a nanoescala mediante la unión es beneficioso para mantener la alta proporción de área superficial a volumen de cristal.

Resumen de la invención

La presente invención se define por las reivindicaciones adjuntas. La presente divulgación, en algunas realizaciones, se relaciona con dispositivos mejorados de almacenamiento o recolección de energía, y más particularmente con una batería, condensador o fotovoltaico que tiene una alta densidad de energía, densidad de potencia y eficiencia de conversión de fotones que tiene al menos uno de al menos dos electrodos que contienen los nanotubos de carbono u otros tipos de nanotubos de elementos o complejos metálicos que han sido exfoliados de su estado según se ha sintetizado, lo que indica que los nanotubos de carbono se fabricaron originalmente en estado no exfoliado, tienen partículas o capas electro o fotoactivas a nanoescala unidas y que tienen un medio dieléctrico o electrolito.

Más detalladamente, la invención se relaciona con un dispositivo de almacenamiento o recolección de energía que comprende:

a) al menos dos electrodos;

b) al menos uno de los electrodos que contienen nanotubos de carbono o minerales, dichos nanotubos de carbono o minerales que tienen una pureza superior al 96 por ciento en peso, cuyos nanotubos han sido exfoliados de su estado como sintetizado y tienen partículas o capas electroactivas o fotoactivas a nanoescala unidas;

c) al menos dos colectores de corriente, cada uno en contacto con un electrodo, o el electrodo también funciona como colector de corriente; y

d) opcionalmente un aislante.

En otra realización, los dispositivos de almacenamiento o recolección de energía contienen nanotubos además asociados o funcionalizados con especies electroactivas o fotoactivas que contienen elementos de transición, óxidos y complejos de metales de transición, tales como, pero sin limitación a, Ru, Ir, W, Mo, Mn, Ni, Co, Ti, V, Si, Sn, Fe y combinaciones de los mismos.

En otra realización, los dispositivos de almacenamiento o recolección de energía contienen nanotubos además asociados o funcionalizados con especies electroactivas o fotoactivas que contienen y se mezclan con polímeros conductores tales como polianilina o polivinilpirrol.

En otra realización, los dispositivos de almacenamiento o recolección de energía contienen nanotubos exfoliados que se dispersan utilizando un tensioactivo que también puede servir como una sal de electrolito, tal como el tetrafluoroborato de tetraetil o tetrabutilamonio.

En otra realización más, los dispositivos de almacenamiento o recolección de energía contienen nanotubos que se han exfoliado y tienen partículas o capas a nanoescala unidas en las que luego se orienta el ensamblaje.

En otra realización, los dispositivos de almacenamiento o recolección de energía contienen nanotubos que se han exfoliado y tienen partículas o capas a nanoescala unidas y luego se fabrican en forma de película, esteras finas, fibras, telas, telas no tejidas, fieltros y similares.

En otra realización, los dispositivos de almacenamiento o recolección de energía contienen al menos dos electrodos que tienen al menos uno de los electrodos que contienen nanotubos de carbono o minerales que se han exfoliado y que tienen partículas o capas a nanoescala unidas; un electrolito dispuesto entre los electrodos; y un separador dispuesto en el electrolito para proporcionar aislamiento eléctrico entre los electrodos mientras se permite el flujo de iones dentro del electrolito.

En otras realizaciones, los dispositivos de almacenamiento o recolección de energía contienen un aislador que además tiene una porción de nanotubos que se han exfoliado y que tienen partículas o capas a nanoescala unidas distribuidas en un medio aislante, de modo que la constante dieléctrica del aislador y la mezcla de nanotubos es mayor que el medio aislante solo.

- En otra realización, los métodos para hacer un dispositivo de almacenamiento o recolección de energía incluyen redispersar los nanotubos exfoliados en un medio, tal como un polímero o líquido viscoso, para crear un electrodo y laminar con otro medio al electrodo que actúa como un dieléctrico o electrolito. La formación del electrodo puede ocurrir mediante la coextrusión de líquidos o se funde a través de matrices de múltiples capas o generadores de múltiples capas, tal como se describe en los documentos U.S. 3,415,920 y U.S. 5,094,793. La multicapa resultante se puede apilar y conectar en serie para proporcionar un voltaje más alto. Alternativamente, los dispositivos de almacenamiento de energía pueden fabricarse con los nanotubos exfoliados procesando la mezcla de los nanotubos exfoliados mediante colada con solvente, atomización, esparcimiento de pasta, estiramiento por compresión o combinaciones de similares para obtener la forma deseada.
- En otra realización, la invención se relaciona con el uso de un dispositivo de almacenamiento o recolección de energía que comprende electrodos que comprenden nanotubos exfoliados con partículas y capas a nanoescala unidas, cuyos electrodos muestran una mayor resistencia y robustez bajo entornos más exigentes, tal como alta vibración, altas tasas de carga/descarga o ciclos térmicos extremos. Es decir, la incorporación de nanotubos exfoliados al material del electrodo proporciona mayor resistencia y robustez al electrodo, lo que permite una mayor conformación del electrodo o rendimiento bajo entornos más exigentes, tal como alta vibración o ciclos térmicos extremos. Esto se compara con un material de electrodo sin nanotubos exfoliados.

Descripción detallada de la invención

- La presente divulgación se relaciona con dispositivos mejorados de almacenamiento o recolección de energía que consisten en colectores de corriente, electrodos, aislantes, electrolitos o separadores que comprenden nanotubos exfoliados con partículas o capas a nanoescala unidas que son electro o fotoactivas.

- Los nanotubos contienen materiales tales como, pero sin limitación a, carbono, silicio, metales o compuestos inorgánicos o mezclas de los mismos. Los nanotubos tienen un diámetro de entre 1 nm y 20 nm en algunas realizaciones y entre 1 nm y 10 nm en otras realizaciones. Los nanotubos tienen una proporción de aspecto, o proporción de longitud a diámetro, de al menos 10 en algunas realizaciones y al menos 60 en otras realizaciones. En otra realización, los nanotubos tienen una longitud mayor a 0.02 μm . Los nanotubos de carbono generalmente tienen un diámetro interno de aproximadamente 1.2 nm.

- Los nanotubos de carbono "tal como se sintetizan" pueden fabricarse a partir de cualquier medio conocido, tal como la ablación con láser por deposición química de vapor, la síntesis de monóxido de carbono a alta presión y similares. La Deposición Química de Vapor (CVD) es el proceso empleado con mayor frecuencia para la fabricación de nanotubos de carbono, así como el proceso más utilizado predominantemente por los proveedores más grandes de la industria. Este método utiliza una fuente de carbono en forma gaseosa (conocida como un precursor) que se diluye con un gas inerte y se introduce en el reactor. Cuando el precursor interactúa con un catalizador en el sustrato fijo, las fuentes de carbono gaseoso se descomponen en un estado sólido para formar una mezcla de nanotubos de carbono de pared simple, doble y múltiple junto con otras impurezas en un aglomerado.

- Los nanotubos de carbono pueden oxidarse utilizando técnicas tales como una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico durante períodos de tiempo para dar una combinación de grupos hidroxilo y ácido carboxílico en la superficie de los nanotubos de carbono. Estos grupos hidroxilo y carboxilo pueden convertirse fácilmente en otros grupos funcionales, tales como oxícloruros o fluoruros, según se desee. Los grupos carboxilo son adecuados para la unión de metales, óxidos metálicos u otros complejos que contienen elementos.

- La exfoliación de nanotubos indica que no hay asociación directa con otros nanotubos a lo largo sustancialmente de la longitud del nanotubo.

La unión de partículas o capas a nanoescala indica que la partícula o capa a nanoescala se mantiene junto al nanotubo por al menos un sitio de enlace electrostático o covalente.

Ejemplo

- Se agrega una solución de hidróxido de litio a una deposición de nanotubos de carbono exfoliados que tienen funcionalidad carboxilato, seguido de lavado con agua desionizada y luego se seca. Se pueden unir nanocristales ortorrómbicos de LiFePO_4 presintetizados (u otro material de cátodo) a las paredes laterales de los nanotubos de carbono dispersos por asociación con LiCO_3 . Alternativamente, los nanocristales de LiFePO_4 pueden unirse directamente a los nanotubos de carbono funcionalizados exfoliados a través de la síntesis in situ del cristal inorgánico a temperaturas de 400°C, ya que se sabe que los nanotubos de carbono son estables a estas temperaturas. LiFePO_4 es inherentemente bajo en conductividad eléctrica (electrónica e iónica). Al usar partículas de tamaño nanométrico, Li puede acceder y salir fácilmente de las galerías de cristal, lo que aumenta las tasas de carga y descarga de Li. El uso de cristales a nanoescala también mitiga los problemas de agrietamiento debido a la expansión/contracción de la red, a medida que Li migra hacia adentro y hacia afuera durante la carga/descarga. La unión de las especies electroactivas a nanoescala al nanotubo de carbono facilita la transferencia de electrones y previene la migración local de las nanopartículas, lo que podría conducir a un rendimiento no homogéneo.

Un aglutinante como el fluoruro de polivinilideno se puede agregar, si se desea, a los nanotubos que se han exfoliado y tienen accesorios de materiales electro o fotoactivos. Los aglutinantes se pueden agregar como una solución o fusión.

5 La orientación de los nanotubos de carbono exfoliados con uniones puede obtenerse dispersando los nanotubos de carbono y los accesorios en medios poliméricos y orientando los tubos por extrusión de fibra. Los medios poliméricos podrían ser un aglutinante tal como el PVDF. Otros medios poliméricos seleccionados podrían incluir óxido de polietileno o polivinil alcohol que puede incorporarse dentro del sistema de electrólito o eliminarse fácilmente calentando a 250°C, o lavando con agua.

10 Estos tubos pueden funcionalizarse con una variedad de grupos químicos tales como Al, Ga, In, Au y Pd, todos ellos útiles como catalizadores de nanotubos de silicio. Los nanotubos de silicio se pueden cultivar en plasma a 400°C en las partículas de catalizador en los nanotubos de carbono exfoliados.

15 Los métodos de deposición sin electrodo mejorada con sustrato (SEED) se pueden usar para decorar nanotubos de carbono con varias nanopartículas de metal y óxido de metal tales como Cu, Ag, Sn, Au, Pt, Pd, Zn y V. La deposición continua de nanopartículas puede conducir a la cobertura completa del nanotubo si lo desea. Alternativamente, se puede usar una técnica tal como la solución de Fehlings para recubrir completamente los nanotubos exfoliados con un óxido. Las partículas a nanoescala de óxido de estaño, por ejemplo, unidas a los nanotubos de carbono exfoliados son útiles como ánodos en baterías de iones de litio. Del mismo modo, las partículas de TiO₂ a nanoescala unidas a nanotubos de carbono son útiles para proporcionar dispositivos fotovoltaicos mejorados.

20 Un procedimiento general para hacer uniones de silicio a superficies de carbono (que no implican los MWNT) se puede encontrar en Stewart et al., J. Am. Chem. Soc, 2004, 126: 370-378. En diversas realizaciones, se colocan restos alquinos terminales protegidos con sililo sobre la superficie de los nanotubos de carbono exfoliados de una manera uniforme, y luego se agregan partículas de silicio a nanoescala para proporcionar una distribución uniforme de partículas de silicio en la superficie. Las superficies de las nanopartículas de silicio disponibles en el mercado se pueden tratar para permitir dispersiones de partículas estables en varios solventes. Las estructuras finales se obtienen, por ejemplo, pero sin limitarse a ellas, mediante la combinación de nanotubos de carbono exfoliados y nanopartículas de silicio completamente dispersas en un medio líquido apropiado seguido de la química de la unión. Estas partículas a nanoescala tienen un diámetro de 3-20 nm. Las partículas, tubos o capas de silicio unidas son útiles para ánodos mejorados para baterías de iones de litio, así como para dispositivos solares fotovoltaicos.

30 Asimismo, la unión de partículas de oxicarbonato de silicio a nanotubos de carbono exfoliados son útiles para los cátodos de baterías de ion de litio.

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo de almacenamiento o recolección de energía que comprende:
 - a) al menos dos electrodos;
 - b) al menos uno de los electrodos que contienen nanotubos de carbono o minerales, donde dichos nanotubos de carbono o minerales tienen una pureza superior al 96 por ciento en peso, cuyos nanotubos han sido exfoliados de su estado sintetizado y tienen partículas o capas electroactivas o fotoactivas a nanoescala unidas ;
 - c) al menos dos colectores de corriente, cada uno en contacto con un electrodo, o el electrodo también funciona como colector de corriente; y
 - d) opcionalmente un aislante.
2. Un dispositivo de almacenamiento de energía de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además:
 - e) un electrolito dispuesto entre dichos electrodos; y
 - f) opcionalmente, un separador dispuesto en dicho electrolito para proporcionar aislamiento eléctrico entre los electrodos mientras que permite el flujo de iones dentro de dicho electrolito.
3. El dispositivo de almacenamiento o recolección de energía de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dichos electrodos o colectores de corriente comprenden nanotubos de carbono de pared simple, en el que preferiblemente los nanotubos de carbono de pared simple son principalmente del tipo conductor.
4. El dispositivo de almacenamiento o recolección de energía de la reivindicación 1 o 2, en el que dichos electrodos o colectores de corriente se componen de nanotubos de carbono o minerales de longitud superior a aproximadamente 0.2 μm .
5. El dispositivo de almacenamiento o recolección de energía de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que al menos uno de los electrodos que comprende nanotubos de carbono o minerales se ha puesto en contacto con un tensioactivo que también es un agente de transferencia de electrones.
6. El dispositivo de almacenamiento o recolección de energía de la reivindicación 1, en el que el aislador comprende además una porción de nanotubos con partículas o capas a nanoescala unidas distribuidas en un medio aislante, de modo que la constante dieléctrica del aislante y la mezcla de nanotubos es mayor que el medio aislante.
7. El dispositivo de almacenamiento o recolección de energía de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que los nanotubos de carbono o minerales dentro del electrodo o colector de corriente están orientados.
8. El dispositivo de almacenamiento o recolección de energía de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde se mezclan polímeros conductores.
9. El dispositivo de almacenamiento o recolección de energía de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:
 - e) un electrolito que comprende una sal de litio y opcionalmente un solvente orgánico.
10. El dispositivo de almacenamiento o recolección de energía de la reivindicación 9, en el que al menos un electrodo comprende nanotubos de carbono o minerales de longitud superior a 0.02 μm .
11. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 10, en el que los nanotubos de carbono o minerales dentro de un electrodo están orientados.
12. Un método para hacer un dispositivo de almacenamiento o recolección de energía de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende dispersar nanotubos exfoliados con partículas o capas a nanoescala unidas en un medio para crear un electrodo y unirse a otro medio que actúe como dieléctrico o electrolito, en el que preferiblemente la unión se realiza utilizando coextrusión a través de matrices de múltiples capas o generadores de múltiples capas.
13. El método de la reivindicación 12, que comprende además el ensamblaje de la estructura mediante colada, atomización, esparcimiento de pasta, compresión o estiramiento para dar una forma deseada.
14. Uso de un dispositivo de almacenamiento o recolección de energía de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11, que comprende electrodos que comprenden nanotubos exfoliados con partículas y capas a nanoescala unidas, cuyos electrodos muestran una mayor resistencia y robustez bajo entornos más exigentes, como vibraciones altas, altas ratas de carga/descarga o ciclos térmicos extremos.