



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 312 487**

51 Int. Cl.:  
**H01M 4/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01988312 .3**

96 Fecha de presentación : **22.10.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1352436**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.10.2003**

54 Título: **Estructuras de batería de porosidad controlada y reticulada.**

30 Prioridad: **20.10.2000 US 242124 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.03.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.03.2009**

73 Titular/es:  
**MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
77 Massachusetts Avenue  
Cambridge, Massachusetts 02139, US**

72 Inventor/es: **Chiang, Yet-Ming y  
Hellweg, Benjamin**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Estructuras de batería de porosidad controlada y reticulada.

5 La presente invención se refiere en general a dispositivos bipolares y, más particularmente, a baterías que tienen unos electrodos que son reticulados, o entrelazados, y una porosidad controlada, y a los que son perforados.

10 Los dispositivos de energía de estado sólido tales como, pero no limitados a ellas, las baterías de litio o las pilas de combustible, típicamente requieren una alta densidad de energía así como una alta densidad de potencia. La densidad de potencia se puede relacionar con la tasa de descarga, que puede ser función de las velocidades de transporte de los iones y electrones. Por ejemplo, un electrodo de una batería de litio que sea demasiado delgado puede limitar la tasa de descarga ya que el transporte de los iones/electrones desde el electrodo a la interfase con un separador, tal como el electrolito, puede ser limitador de la velocidad. Por otra parte, si las capas del electrodo son muy delgadas, entonces la densidad de energía se resiente ya que el electrolito, el separador y las tomas de corriente ocupan un volumen más alto y contribuyen a que la masa sea mayor en comparación con el material activo de los electrodos. Además, la tasa de descarga puede ser limitada por la resistencia de la interfase permitiendo solamente una cierta tasa de corriente por unidad de área de la interfase.

20 Las baterías recargables de iones de litio y polímero de litio pueden ser una tecnología atractiva para aplicaciones de baterías recargables, debido a su alta densidad de energía, libertad de configuración de las baterías, bajo potencial de riesgo medioambiental y de seguridad, y bajos costes asociados de materiales y tratamiento.

25 Se han producido mejoras en la tecnología de baterías recargables de litio debido a las mejoras en los materiales de almacenamiento usados como cátodos o ánodos, o en los electrolitos líquidos o de polímeros usados con tales baterías. Los compuestos de cátodos actualmente conocidos, tales como el  $\text{LiCoO}_2$  y el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , cuando se usan con los ánodos actualmente conocidos, tales como los de litio metal o carbono, tienen unas tensiones de trabajo entre aproximadamente tres y cuatro eV. En muchas aplicaciones, para el cátodo son deseables un voltaje alto y un peso bajo, ya que esto conduce a una energía específica alta. Por ejemplo, para aplicaciones en vehículos eléctricos, la relación de la energía al peso de la batería determina la distancia final de conducción entre recargas.

30 La investigación de compuestos de intercalación de litio que se ha realizado hasta ahora se ha enfocado, principalmente, a la síntesis y el ensayo posterior de varios compuestos de óxidos. Estos esfuerzos han conducido al desarrollo de varios compuestos, que incluyen el  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  y  $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_{13}$ . Además, para uso en intercalación de litio se han investigado el  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  y otros disulfuros.

35 En varias patentes y publicaciones se han descrito sistemas con múltiples metales. Ohzuku, et al., "Synthesis and Characterization of  $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$  for Lithium-Ion (Schuttle Cock) Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, p. 4.033 (1995), y Chiang et al., "High Capacity, Temperature-Stable Lithium Aluminium Manganese Oxide Cathodes for Rechargeable Batteries", *Electrochem. Sol. St. Lett.*, 2(3) pág. 107-110 (1999), describen la composición de los metales mixtos del título e informan sobre las propiedades electroquímicas de los mismos.

40 En algunas baterías recargables de litio los cátodos contienen materiales huéspedes de iones de litio, partículas electrónicamente conductoras para conectar electrónicamente los huéspedes de iones de litio a una toma de corriente (es decir, un terminal de una batería), un aglutinante y un electrolito líquido conductor del litio. Las partículas huéspedes de iones de litio son partículas de compuestos de intercalación de litio, y las partículas electrónicamente conductoras se fabrican, típicamente, con una sustancia tal como negro de carbono o grafito. El cátodo resultante incluye una mezcla de partículas de tamaño medio, típicamente del orden de no más de aproximadamente 100 micrómetros.

50 Los ánodos para baterías recargables de iones de litio, típicamente, contienen un material huésped de iones de litio, tal como grafito, un aglutinante y un electrolito líquido conductor del litio. Idota et al., en *Science* 1997, 276, 1.395, y Limthongkul et al., en "Nanocomposite Li-Ion Battery Anodes Produced by the Partial Reduction of Mixed Oxides", *Chem. Mat.* 2001, han descrito alternativas al grafito, u otros materiales carbonosos, como huéspedes de iones de litio.

55 En tales cátodos o ánodos, para una operación fiable, se debe mantener un buen contacto entre las partículas para asegurar un camino electrónicamente conductor entre las partículas huéspedes de litio y el circuito externo, y un camino conductor de iones de litio entre las partículas huéspedes de litio y el electrolito. Para eso, se han usado baterías de electrolito inundado. Generalmente, las baterías de electrolito inundado son aquellas en las que los electrodos están sumergidos en una solución o en una matriz de electrolito. Esto debe mejorar el rendimiento al proporcionar sitios de reacción adicionales.

60 La densidad de energía se puede determinar intrínsecamente mediante los materiales de almacenamiento; el voltaje de la pila se puede determinar mediante la diferencia de potencial químico del litio entre el cátodo y el ánodo; mientras que la capacidad de carga puede depender de la concentración de litio que se puede intercalar reversiblemente mediante el cátodo y el ánodo. Por otra parte, la cuantía de la densidad de potencia puede estar limitada por el transporte, que está determinado por la velocidad a la que los iones o electrones se pueden insertar dentro, o separar, de los electrodos.

65 Se han descrito electrolitos de polímeros sólidos. Por ejemplo, Nagaoka, et al., en "A High Ionic Conductivity in Poly(dimetil siloxane-co-ethylene oxide) Dissolving Lithium Perchlorate", *Journal of Polymer Science: Polymer Let-*

ters Edition, Vol. 22, 659-663 (1984), describen la conductividad iónica en poli(dimetilsiloxano-co-óxido de etileno) dopado con  $\text{LiClO}_4$ . Bouridah, et al., en un artículo titulado, "a Poly(dimethylsiloxane)-Poly(ethylene-oxide) Based Polyurethane Networks Used as Electrolytes in Lithium Electrochemical Solid State Batteries", *Solid State Ionics*, 15, 233-240 (1985), describen los PDMS injertados con un poliéter reticulado con  $\text{LiClO}_4$  al 10% en peso, y su conductividad iónica y estabilidad térmica. Matsumoto, et al., en un artículo titulado, "Ionic Conductivity of Dual-Phase Polymer Electrolytes Comprised of NBR-SBR Latex Films Swollen with Lithium Salt Solutions", *J. Electrochem. Soc.*, 141, 8 (Agosto, 1994) describen una técnica que implica esponjar películas de látex mixto de caucho de poli (acrilonitrilo-co-butadieno) y caucho de poli(estireno-co-butadieno) con soluciones de una sal de litio, dando lugar a electrolitos de polímeros de fase dual.

También se han descrito electrodos de polímeros para baterías. Por ejemplo, Minett, et al. en "polymeric insertion electrodes, *Solid State Ionics*, 28-30, 1.192-1.196 (1988)" describen una matriz polímera conductora iónica/electrónica mixta formada exponiendo a una solución acuosa de  $\text{FeCl}_3$  una película de óxido de polietileno empapada en pirrol, o exponiendo a vapor de pirrol una película de óxido de polietileno impregnada en  $\text{FeCl}_3$ . Las películas se montaron en unas células electroquímicas de estado sólido total que usaban litio como ánodo y  $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$  como electrolito. La patente de EE.UU. número 4.758.483 (Armand) enseña un electrolito polímero sólido que se puede usar en un electrodo de material compuesto. El electrolito puede incluir un compuesto iónico, en solución en un copolímero de óxido de etileno, y una segunda unidad que puede ser una estructura de poli(óxido de etileno) que incluye radicales de grupos secundarios que introducen irregularidades estructurales en el sistema, reduciendo o eliminando la cristalinidad. En el sistema de polímero se puede disolver una sal de litio, tal como perclorato de litio.

Mientras que se han hecho importantes avances en las formulaciones de baterías, en estos tipos de dispositivos hay mucho margen de mejora en el aumento de la densidad de potencia y la densidad de energía.

En un aspecto, la presente invención proporciona un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende al menos un electrodo reticulado en contacto iónico con un electrolito, en el que el al menos un electrodo reticulado tiene una base y una primera superficie para posicionar próxima a un electrodo opuesto que tiene una base y una segunda superficie que es reticulada, siendo reticulada la primera superficie a fin de definir una pluralidad de salientes y hendiduras intermedias que proporcionan un área superficial de al menos 1,5 veces el área superficial teórica de una superficie lisa no reticulada, en el que los salientes tienen una longitud  $l$  y un espesor de la sección transversal  $a$ , y en el que el espesor de la sección transversal  $a$  varía a lo largo de la longitud  $l$  del saliente, y en el que la primera y la segunda superficies reticuladas son complementarias.

Las realizaciones preferidas de la invención son como se describen a continuación o como se definen en las reivindicaciones.

Otras ventajas, características novedosas, y objetivos de la invención se volverán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la invención cuando se considera junto con los dibujos anexos, que son esquemáticos y que no se pretende dibujar a escala. En las figuras, cada componente idéntico, o sustancialmente similar, que aparece en varias figuras se representa mediante una cifra o notación única. Con propósitos de claridad, no se designa cada componente en cada figura. Tampoco se muestra cada componente de cada realización de la invención cuando no es necesaria su representación para permitir a los expertos normales en la técnica comprender la invención.

A modo de ejemplos se describen unas realizaciones de la presente invención preferidas no limitativas, con referencia a las figuras anexas, en las que:

Las Figuras 1A y 1B son unas representaciones esquemáticas (cortes transversales) que muestran unos dispositivos bipolares con varios electrodos reticulados según otra realización de la presente invención;

la Figura 2 es una gráfica que muestra la fracción en volumen de electrolito en función de la distancia, en un electrodo según una realización de la presente invención;

la Figura 3 es una gráfica que predice la resistencia iónica acumulada normalizada en una estructura de una porosidad mayor, en un dispositivo bipolar según una realización de la presente invención;

la Figura 4 es una gráfica que muestra la caída de potencial acumulada normalizada en una estructura de una porosidad mayor, en un dispositivo bipolar según una realización de la presente invención;

la Figura 5 es una gráfica que muestra la energía específica de una estructura de una porosidad mayor en función de la densidad de corriente, en un dispositivo bipolar según una realización de la presente invención;

la Figura 6 es una gráfica que muestra la energía específica en función de la potencia volumétrica, en un dispositivo bipolar según una realización de la presente invención;

la Figura 7 es una gráfica que muestra la energía específica en función de la fracción de electrolito en la superficie de una estructura de porosidad graduada, en un dispositivo bipolar según una realización de la presente invención; y

la Figura 8 es una gráfica que muestra la energía específica en función de la densidad de corriente de descarga en un dispositivo bipolar que tiene una estructura de porosidad graduada, según una realización de la presente invención.

Para mejorar las propiedades intrínsecas de transporte de los óxidos electroquímicamente activos, se puede usar un electrodo poroso de tres fases para mejorar la limitación por velocidad. Para mejorar la conductividad electrónica e iónica, al material de almacenamiento se le puede añadir un aditivo conductor carbonado y un material de electrolito, por ejemplo, litio, óxido de cobalto.

Típicamente, las características microestructurales controlan las propiedades críticas de tales materiales. Por consiguiente, en tales sistemas la microestructura de los componentes se adapta para optimizar las propiedades deseables y minimizar las indeseables.

Un dispositivo bipolar, que puede ser un sistema de almacenamiento de energía, puede usar una combinación de  $\text{LiCoO}_2$ /carbono. En algunos casos, se puede proporcionar un sistema de almacenamiento de energía de polímero sólido, tal como una batería, que comprende un electrolito, unos ánodos de litio metal y unos cátodos. Los dispositivos de almacenamiento de energía según la presente invención, tales como, pero no limitados a ellas, las baterías de iones de litio, se pueden basar en electrolitos líquidos. Por ejemplo, las típicas baterías de litio tienen un ánodo de lámina de litio o de carbono de material compuesto, un electrolito líquido con una sal de litio, y un cátodo de material compuesto. Durante la descarga, los iones de litio se mueven a través del electrolito desde el ánodo al cátodo, y luego se intercalan dentro del material de óxido de almacenamiento. Para preservar la neutralidad de la carga, los electrones se conducen a través de un circuito externo para completar la reacción electroquímica. Preferiblemente, el electrodo debe proporcionar un transporte rápido, tanto para los electrones como para los iones de litio.

Típicamente, las densidades de energía y de potencia realizables son influidas por el diseño del sistema, que incluye, por ejemplo, la disposición y selección de componentes. Los típicos sistemas recargables de almacenamiento de energía de alto rendimiento son de construcción estratificada, y pueden usar electrodos de material compuesto que típicamente son una mezcla de un material activo, un aglutinante y unos aditivos conductores. El sistema se puede inundar con un electrolito líquido orgánico. Típicamente, el espesor del cátodo en una batería de iones de litio es menor que  $200\text{ }\mu\text{m}$ , y para las baterías de alta potencia es menor que  $100\text{ }\mu\text{m}$ . Para maximizar la densidad de empaquetamiento del material de almacenamiento, para una alta densidad de energía, se puede hacer que los canales de los poros sean tortuosos y que tengan un área de sección transversal limitada. Se cree que la etapa de transporte limitadora de la velocidad, en la mayoría de los casos la difusión de los iones de  $\text{Li}^+$ , se presenta a través de los canales de los poros llenos de líquido del electrodo de material compuesto. Comúnmente, la "pila de células" puede estar formada por dos tomas de corriente de lámina metálica, un ánodo, un separador y un cátodo, y tiene un espesor de aproximadamente  $250\text{ }\mu\text{m}$ .

Generalmente, para describir los diversos aspectos de la presente invención se usa una batería de iones de litio. La descripción de un dispositivo bipolar de iones de litio tal indica que es ejemplar, y se considera que el uso de varias características y aspectos de la presente invención en otros sistemas está dentro del alcance de la presente invención. Por ejemplo, las estructuras reticuladas, perforadas o de porosidad controlada descritas a continuación se pueden usar en sistemas de almacenamiento de energía o de conversión de energía, que incluyen, pero no se limitan a ellas, las baterías primarias (desechables) y secundarias (recargables).

La batería de litio se puede cargar aplicando un voltaje entre los electrodos, que provoca que los iones de litio y los electrones se retiren de los huéspedes de litio del cátodo de la batería. Los iones de litio fluyen desde el cátodo al ánodo a través del electrolito para reducirse en el ánodo. Durante la descarga, sucede lo contrario; los iones de litio y los electrones entran en los huéspedes de litio del cátodo, mientras que el litio se puede oxidar a iones de litio en el ánodo, que típicamente es un proceso energéticamente favorable que conduce los electrones a través de un circuito externo, suministrando de ese modo cierta potencia al dispositivo al que se conecte la batería. De este modo, durante la operación de la batería, por ejemplo, los iones de litio pasan a través de varias etapas para completar la reacción electroquímica. Típicamente, estas etapas incluyen: la disolución del litio en la superficie del ánodo, que típicamente libera electrones al circuito externo; el transporte de los iones de litio a través del electrolito separador (que puede residir en los poros del separador y, con electrodos porosos, en los poros de los electrodos), por ejemplo, el electrolito; el transporte de los iones de litio a través de la fase de electrolito en un cátodo de material compuesto; la intercalación en el material activo del cátodo, que típicamente recibe los electrones desde el circuito externo; y la difusión de los iones de litio en el material activo, junto con el transporte de electrones desde una toma de corriente a los sitios de intercalación.

La disolución del litio en el ánodo y la reacción de intercalación en la interfase cátodo-electrolito se pueden activar térmicamente y, generalmente, se pueden caracterizar mediante la cinética de la reacción. Se cree que las reacciones de transferencia de carga, típicamente en los electrodos, son relativamente rápidas a temperatura ambiente y, de este modo, no son necesariamente limitadoras de la velocidad. No obstante, tales reacciones se pueden acelerar aumentando el área superficial de la reacción. La reducción del tamaño de partículas del material de intercalación puede aumentar la velocidad de reacción. La intercalación de iones en un electrodo se puede caracterizar mediante difusión. Para los óxidos de intercalación típicos, a temperatura ambiente, el tiempo de difusión, en un típico dispositivo de almacenamiento de energía, a través de una distancia típica de aproximadamente  $1\text{ }\mu\text{m}$  puede ser aproximadamente diez segundos. Particularmente, las limitaciones en la difusión se pueden reducir disminuyendo el tamaño de partículas de óxido, pero se pueden tratar alterando otros parámetros de la difusión.

Típicamente, el transporte de iones a través del separador se produce en dos regiones, la región del separador y la región de los electrodos. Generalmente, en la primera región no se producen reacciones electroquímicas y los fenómenos de transporte se pueden gobernar mediante las propiedades físicas del separador. La velocidad asociada con este fenómeno se puede reducir diseñando u optimizando las propiedades físicas del separador o minimizando la distancia de transporte a través del separador. En la segunda región, el transporte de los iones se puede producir a través de los canales de los poros llenos de electrolito o de las estructuras reticulares del electrodo. El transporte de iones se puede ver afectado, por ejemplo, por la tortuosidad de el camino media de transporte de los iones. En algunos sistemas, la corriente iónica cambia con la profundidad del electrodo debido a la reacción electroquímica.

Se cree que la conductividad iónica eficaz, en una estructura de material compuesto, disminuye rápidamente con la disminución de la fracción en volumen de poros, estando dichos poros llenos de electrolito. Por consiguiente, es deseable tener una estructura de electrodos que favorezca o fomente el transporte de los iones. Por ejemplo, un sistema que comprenda partículas laminares dispuestas sustancialmente paralelas a la dirección del flujo de la corriente. Con una microestructura laminar tal, se puede aumentar la fracción en volumen del material activo sin reducir la conductividad iónica.

Se contempla un dispositivo bipolar que tiene un diseño en el que se minimizan la toma de corriente y la masa del electrolito, mientras que se maximizan la masa de las estructuras del ánodo y del cátodo. Se puede minimizar la longitud de difusión, d, o el camino que los electrones o iones deben atravesar, y maximizar el área interfacial expuesta a los iones o electrones.

El dispositivo incluye componentes o estructuras que son reticulados o tienen una interfase reticulada, de modo que se puede aumentar el área de la interfase. De esta manera, al aumentar el perímetro interfacial se aumentan los sitios disponibles para la reacción de, por ejemplo, las especies iónicas. Se pueden usar muchos modelos de reticulación diferentes según la presente invención, incluidas las estructuras reticuladas mostradas esquemáticamente en las Figuras 1A y 1B. Se varía la relación de aspecto l/a de esta característica, donde l es la longitud de los salientes (o hendiduras) descritos más adelante, y a es su anchura o espesor. Un dispositivo bipolar tal se puede fabricar mediante una diversidad de métodos o procedimientos, como se describe más adelante. Las Figuras 1A y 1B muestran unos sistemas que tienen diversas estructuras reticuladas. Según una realización, la Figura 1A muestra el sistema 10 que tiene un ánodo reticulado 12 y un cátodo reticulado 14, teniendo cada uno de ellos unos salientes 28 y unas hendiduras complementarias 26 que están separados entre sí a una distancia uniforme. El ánodo 12 y el cátodo 14 pueden estar en comunicación iónica y/o electrónica con el electrolito 16. En la Figura 1B, el sistema 10 tiene unas estructuras reticuladas 12 y 14, estando cada una en comunicación electrónica con una toma de corriente 30. Las reticulaciones forman unas convexidades 28 que están separadas una distancia, d, de las correspondientes con forma de concavidades 26.

Además de producir una célula de capa única, o una pila, con los mismos materiales se puede conseguir una célula multicapa con una densidad de energía y una densidad de potencia más altas, en un diseño de interfase planar. La presente invención proporciona unos sistemas o unas células con un amplio intervalo de propiedades, por ejemplo de tasas de descarga o densidades de potencia, que se pueden fabricar con el mismo conjunto de materiales. Esto proporciona una cierta flexibilidad y puede conducir a un diseño, elaboración de prototipos y secuencia de fabricación más eficaces, así como proporcionar un dispositivo bipolar adaptable o personalizable. Un dispositivo bipolar que tiene unas estructuras de interfase reticulada se puede adaptar con el propósito de controlar y optimizar la cinética de la carga y la descarga.

En la presente invención, “interfase reticulada” o “electrodo entrelazado” se refiere a una batería 10 que tiene una estructura tal como un electrodo positivo y/o negativo 12 y 14, cada uno de los cuales se puede conectar en cualquier parte a una toma de corriente 30, incluidos los casos en que los electrodos positivo y negativo sirven como su propia toma de corriente, y que tiene una morfología tal que la superficie expuesta es reticulada, con unas convexidades 26 o salientes 28, y unas concavidades o hendiduras, correspondientemente, suficientes para producir ciertas características, con un espesor o anchura que es menor que el espesor o la anchura máximos de cada electrodo. Tales características se pueden espaciar periódica y regularmente, o ser aperiódicas o aleatorias. La morfología de las estructuras presenta una complementariedad de forma, de unas respecto a otras, de tal modo que cuando un electrodo tiene un saliente, el otro tiende a tener una hendidura de forma y dimensión similares. Los electrodos positivo y negativo se pueden separar en cualquier parte a lo largo de su interfase de unión mediante una capa o región de electrolito 16. En algunas realizaciones, la capa de electrolito 16 puede ser delgada y puede tener un espesor relativamente uniforme.

Se prefiere que el espesor promediado espacialmente de la capa de electrolito o separador entre los electrodos positivo y negativo sea menor que 100 micrómetros, preferiblemente menor que 50 micrómetros, todavía preferiblemente menor que 25 micrómetros, y todavía preferiblemente menor que 10 micrómetros. También se prefiere que las características reticuladas de los electrodos positivo y negativo tengan un espesor, cuando se promedia a lo largo de la longitud de los salientes o hendiduras, que sea menor que 100 micrómetros, preferiblemente menor que 50 micrómetros, todavía preferiblemente menor que 25 micrómetros, y todavía preferiblemente menor que 10 micrómetros. Tales diseños pueden disminuir el volumen de los sistemas que normalmente se consumen en el separador, electrolito, aglutinante, aditivo conductor y otros componentes inertes que, en algunas realizaciones, no almacenan el litio, y aumentar de ese modo la densidad de energía de la batería en base al volumen o al peso.

Con las dimensiones establecidas anteriormente, este diseño también ha mejorado la potencia en base al volumen o al peso en comparación con las baterías de diseño convencional, porque se puede disminuir la distancia de difusión

de los iones. En el diseño de una batería estratificada convencional en el que el espesor de los electrodos positivo y negativo es aproximadamente uniforme, los iones se deben difundir a través del espesor de los electrodos durante la carga o la descarga. Típicamente, en un dispositivo convencional de iones de litio el espesor del electrodo es aproximadamente 100 a aproximadamente 200 micrómetros. En la mayoría de tales sistemas, la velocidad de transporte de los iones de litio a través del espesor del electrodo limita la potencia. Se cree que la velocidad de transporte de los electrones es mucho más alta y no necesariamente limitadora de la velocidad. En la presente invención, cuando se usa en una batería de iones de litio, la distancia de difusión de los iones de litio se puede disminuir, desde un valor igual al espesor del electrodo hasta un valor igual a las dimensiones laterales de las características reticuladas o entrelazadas.

La presente invención proporciona un aumento del área interfacial entre un electrodo de un dispositivo bipolar y un separador o electrolito, para reducir la distancia de difusión o para minimizar la longitud de los caminos de difusión. En algunos casos, el sistema puede tener una estructura perforada, tal como un electrodo, que tiene una pluralidad de canales definidos allí dentro. La pluralidad de canales se puede llenar con el material de electrolito. Una estructura tal puede mejorar la difusión iónica minimizando la tortuosidad de la difusión. De este modo, se puede disminuir la longitud de difusión eficaz. En algunos casos, los electrodos perforados preferidos se pueden usar como cátodos de material compuesto en las baterías de iones de litio. Los canales se pueden prolongar por y a través de los electrodos, desde la parte frontal de la interfase con el separador hasta la parte posterior cerca de la toma de corriente. Los canales proporcionan una comunicación iónica entre la parte posterior del electrolito y la región cercana a la parte posterior de los electrodos. Este camino de transporte alternativo reduce la distancia de transporte quitando la tortuosidad que una especie iónica puede recorrer. Los canales pueden tener una diversidad de formas de sección transversal, tales como, pero no limitadas a ellas, circular, rectangular o poligonal.

El presente diseño también puede proporcionar un sistema en el que se pueden regular selectivamente las características de la carga o la descarga alterando las dimensiones de las características reticuladas o interpenetradas. Unos enfoques de la microfabricación tales como los descritos más adelante permiten que se varíen fácilmente estas formas y dimensiones características, proporcionando de este modo un control mejorado sobre las características del sistema sin depender del tipo de material. Esto mejora el diseño, la elaboración de prototipos y la fabricación en comparación con los sistemas convencionales de almacenamiento de energía, donde típicamente las formulaciones de los materiales se ajustan empíricamente para conseguir las propiedades deseadas. En otra realización, la presente invención proporciona un transporte de iones mejorado en una estructura de material compuesto, tal como un electrodo, ajustando la conductividad iónica en comparación con la distribución de la corriente en la estructura. Cuando una corriente de transferencia de carga en las partículas del electrodo es limitadora de la velocidad, la corriente transportada por la fase de electrolito en el electrodo puede disminuir con la profundidad. Típicamente, un fenómeno tal indica que puede que no sea crítica la conductividad iónica de la fase de electrolito cerca de la región alejada del separador de electrolito, mientras que una alta conductividad iónica cerca de la superficie del electrodo requiere un rápido transporte de iones hacia la masa de la estructura del electrodo. Por consiguiente, la presente invención puede proporcionar velocidades de transporte mejoradas graduando la porosidad, o la densidad y porosidad, de la estructura del electrodo. Una alta fracción en volumen de electrolito cerca de la interfase, con la masa de electrolito, puede mejorar la conductividad iónica en la región donde la corriente iónica puede ser alta, y así mejorar la capacidad de velocidad, mientras que una fracción más alta del material activo en el fondo del electrodo permite conservar una alta densidad de energía.

La presente invención proporciona una diversidad de disposiciones de porosidad graduada que incluyen, pero no se limitan a ellos, los gradientes de porosidad lineales, cóncavos hacia arriba y cóncavos hacia abajo. Por ejemplo, un electrodo con un gradiente de porosidad lineal típicamente tiene una porosidad que varía continuamente, o al menos no discretamente, de una región a otra región. Por ejemplo, en una realización, un electrodo lleno de electrolito puede tener una porosidad que varía linealmente, de modo que puede tener una porosidad de 0,4 en la parte anterior 36 del electrodo, cerca del electrolito, y puede tener una porosidad de 0,2 en la parte posterior 38 del electrodo, cerca de la toma de corriente. La parte posterior se refiere a la región del electrodo que está en comunicación electrónica con una toma de corriente, y la parte anterior se refiere a la región del electrodo que se posiciona adyacente al electrolito separador. En otras realizaciones, el electrodo tiene una porosidad que puede tener un perfil cóncavo hacia arriba o cóncavo hacia abajo.

La porosidad puede promediar de 10 a 70%. Se cree que si la porosidad es demasiado alta, por encima de 80%, entonces el almacén puede ser estructuralmente inestable; si la porosidad es demasiado baja, por debajo de 10%, entonces solamente hay un aumento diferencial de la densidad de potencia o de energía. Por consiguiente, la porosidad media es de 20 a 50% preferiblemente. La porosidad media es de 30 a 45%. En algunas realizaciones, el gradiente de porosidad en un electrodo, desde la toma de corriente hacia el electrolito o el otro electrodo, puede variar en al menos 10% de la porosidad media, preferiblemente al menos 20%, más preferiblemente al menos 30%. Alternativamente, en cualquier sección transversal de un electrodo perpendicular a una línea que conecta el centro de gravedad de la toma de corriente y el centro de gravedad del otro electrodo, la variación de la porosidad es uniforme en +/-10%, preferiblemente +/-5%, más preferiblemente +/-3%, e incluso más preferiblemente +/-1%.

De este modo, el sistema puede tener estructuras que tienen una red porosa en el almacén. La red porosa puede estar iónicamente interconectada, de modo que los iones se pueden difundir a las cavidades que define la porosidad en cualquier posición dentro de la estructura porosa. Por ejemplo, en un electrodo poroso los iones de litio se pueden difundir desde la masa del electrolito a cualquier posición iónicamente interconectada.

Estos gradientes de porosidad graduada se representan gráficamente en la Figura 2. En la Figura 2, la porosidad media es 0,3 y cada electrodo de porosidad graduada tiene una porosidad de 0,4 en la parte anterior del electrodo, que corresponde con una fracción de electrolito de 0,4.

5 El rendimiento del sistema bipolar mostrado en las figuras se refiere a un típico cátodo de una espinela de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con un electrolito EC/DEC/ $\text{LiPF}_6$  y un ánodo de carbono de MCMB o litio. Para la evaluación de unos electrodos de porosidad graduada se usó un ánodo de carbono de microesferas de carbón mesoporoso (MCMB). Para las descargas, se adoptó un cátodo de una espinela con un contenido inicial de litio de  $\text{Li}_{0.1705}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Los sistemas se simulaban para descarga a una tensión de corte de 3,5 V. Se adoptó un espesor de cátodo de 200  $\mu\text{m}$ , un espesor de electrolito de 52  $\mu\text{m}$  y un espesor de ánodo de 100  $\mu\text{m}$ . En las figuras, se muestran varios gradientes para una porosidad media de 0,3.

La Figura 3 es una representación gráfica de la resistencia iónica acumulada normalizada en función de la profundidad del electrodo, para cada uno de los electrodos de porosidad graduada mostrados en la Figura 2. Cada uno de los electrodos de porosidad graduada tenía una resistencia iónica acumulada prevista menor que un electrodo convencional, cerca de la superficie y en todo el electrodo. La Figura 4 es una representación gráfica de la caída de potencial acumulada normalizada en función de la profundidad del electrodo, para cada uno de los electrodos de porosidad graduada mostrados la Figura 2. Cada uno de los electrodos de porosidad graduada tiene una caída de potencial menor que un electrodo convencional cerca de la superficie, así como en todo el electrodo. Las Figuras 3 y 4 muestran que el electrodo de porosidad graduada tiene unas propiedades mejores de transporte iónico y de potencial, que deberían traducirse en densidades de potencia y de energía más altas. Un rendimiento tal se puede representar gráficamente en las Figuras 5 y 6, que muestran, respectivamente, la energía específica en comparación con la densidad de corriente y la potencia volumétrica, para varios electrodos de porosidad graduada. La Figura 6 muestra que los sistemas con electrodos de porosidad graduada suministran más energía, para una potencia dada, que el sistema de electrodos convencional. Por otra parte, la Figura 7, que es una representación gráfica de la energía específica en función de la porosidad (fracción de electrolito en la superficie del electrodo), muestra que conforme aumenta la corriente de descarga, la graduación óptima del electrodo se desplaza desde una escasa porosidad a gradientes más severos, para altas densidades de corriente. Se cree que este desplazamiento se debe a la disminución de la utilización del electrodo con el aumento de la corriente, donde las propiedades inferiores de transporte de iones en la parte posterior del electrodo, especialmente para los electrodos altamente graduados, impiden su utilización a bajas y moderadas tasas de descarga. La Figura 8, que es una representación gráfica de la energía específica en función de la densidad de corriente de descarga, para unos sistemas con electrodos de gradiente de porosidad cóncavo hacia arriba, cóncavo hacia abajo y lineal, muestra que los sistemas de porosidad graduada tienen una energía específica más alta en comparación con el sistema de electrodos homogéneos convencional, especialmente para regímenes de tasa de descarga intermedia.

El electrodo puede tener, desde la toma de corriente al otro electrodo o al electrolito, un gradiente de porosidad con una pendiente que en cualquier posición a lo largo del electrodo varía menos o no más que 5%, preferiblemente menos o no más que 10%, más preferiblemente menos o no más que 15%. El cambio de la pendiente puede ser escalonado o suave.

Las estructuras de la invención tienen una superficie de unión que es reticulada, con un área superficial que es al menos 1,5 veces el área superficial teórica de una estructura lisa no reticulada, preferiblemente el área superficial reticulada es al menos 2,5 veces, más preferiblemente al menos 3 veces, incluso más preferiblemente al menos 4 veces, y lo más preferiblemente al menos 5 veces.

En otra realización, la reticulación tiene una relación de aspecto que es al menos 2, preferiblemente al menos 2,5, más preferiblemente al menos 3,0, más preferiblemente al menos 4,0, y más preferiblemente al menos 5,0.

50 En otra realización, los salientes y las hendiduras están separados una distancia media menor que 100 micrómetros. Preferiblemente, la distancia de separación es menor que 50 micrómetros, más preferiblemente menor que 25 micrómetros, más preferiblemente menor que 10 micrómetros.

La función y la ventaja de estas y otras realizaciones de la presente invención se entenderán más plenamente a partir de los ejemplos que siguen. Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar las ventajas de la presente invención, pero no ejemplifican el alcance completo de la invención.

#### Ejemplo profético 1

##### 60 *Batería de litio preparada mediante deposición secuencial*

Se puede preparar una suspensión con un cátodo de almacenamiento a base de polvo fino de litio, tal como el  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_3\text{Bi}$ ,  $\text{Li}_3\text{Sb}$ , u otros cátodos semejantes muy conocidos por los expertos en la técnica, en un solvente con un aglutinante, opcionalmente un aditivo conductor tal como carbono, y otros aditivos muy conocidos para comunicar a la suspensión unas características que permitan que se deposite en capas delgadas usando métodos de estarcido, impresión por estarcido, impresión por chorro de tinta, o litográficos, seleccionados para permitir una resolución lateral en la capa impresa que esté dentro de los intervalos dimensionales deseados. Se puede preparar una suspensión separada similar con un ánodo de almacenamiento a base de polvo fino

de litio, tal como carbono, Sn, Sb, Al, Zn, Ag, LiAl u otros materiales para ánodos conocidos por los expertos en la técnica. La suspensión del cátodo y la suspensión del ánodo se depositan capa a capa, y proporcionan una estructura periódica o aperiódica, reticulada o entrelazada como se describió anteriormente y como se muestra en la Figura 3. Entre el cátodo y el ánodo se evita el contacto electrónico, cortocircuitación, seleccionando el sistema de solvente y aglutinante de tal modo que se forme una capa superficial continua (humectación) del aglutinante al secarse, y/o depositando las capas de tal modo que, dentro de la misma capa, los modelos del cátodo y los modelos del ánodo se separen adecuadamente. Opcionalmente, se puede depositar en un modelo una tercera suspensión, que contiene el aglutinante y no contiene el cátodo o el ánodo o el aditivo conductor, en la interfase de los modelos del cátodo y el ánodo para asegurar el aislamiento electrónico de los dos.

Como sustrato sobre el que se depositan las capas se puede usar una toma de corriente de lámina metálica o de malla fina fabricada con, por ejemplo, aluminio o cobre. Se prefiere aluminio cuando el compuesto catódico forma una primera capa continua, y se prefiere cobre cuando el ánodo forma una primera capa continua. Después de que se completa la deposición secuencial, y el conjunto se seca y opcionalmente se calienta para consolidación, se puede aplicar a la superficie de la batería estratificada una segunda toma de corriente. Opcionalmente, la toma de corriente superior se forma, imprimiéndola como una tinta conductora, usando técnicas tales como las usadas para formar las interconexiones modeladas usadas por los expertos en la técnica de fabricación de dispositivos electrónicos. Opcionalmente, la batería se deposita en una película aislante tal como, pero no limitado a ellas, de polietileno o poliéster, tal como una película MYLAR®, disponible en E.I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware), de la que posteriormente se puede separar la batería, y se pueden aplicar tomas de corriente para formar contactos con el ánodo y el cátodo.

El aglutinante, por ejemplo, es un electrolito de polímero sólido. Esto debe evitar la necesidad en la batería de un electrolito líquido, y, en algunos casos, sirve para aglutinar las partículas firmemente entre sí en el dispositivo montado, mientras que se permite que el electrolito líquido se propague (inunde) por toda la batería. Un ejemplo de un electrolito de polímero sólido adecuado incluye, pero no se limita a él, el poli(óxido de etileno) al que se ha añadido una sal de litio, tal como perclorato de litio o triflato de litio. Un ejemplo de un aglutinante y un electrolito líquido que permanece dimensionalmente estable, es decir que el electrolito no disuelve al aglutinante, es el poli(difluoruro de etileno) (PVdF) y el carbonato de etileno-carbonato de dimetilo (EC:DMC) en una relación molar 1:1, a los que se ha añadido una sal de litio.

#### Ejemplo profético 2

##### *Batería producida mediante impresión y revestimiento*

Se prepara un primer electrodo, bien el cátodo o bien el ánodo, con una estructura reticulada o entrelazada, usando los materiales y los métodos del Ejemplo 1. En la superficie libre de la estructura impresa se puede formar una película continua de un aglutinante o de un electrolito de polímero. La película puede formar un separador físico entre el ánodo y el cátodo. La película se puede formar mediante autosegregación (humectación) de la solución de aglutinante a la superficie libre del electrodo impreso. Opcionalmente, la película superficial se puede formar revistiendo con un aglutinante líquido o una solución de electrolito, y después secando, o mediante técnicas de deposición de vapor conocidas por los expertos en la técnica de preparación de materiales de película delgada.

A la estructura formada se puede aplicar un revestimiento conformable a base de una suspensión líquida, para crear el electrodo opuesto. Las hendiduras de este último cubren de manera complementaria la estructura del primer electrodo, dejando una superficie exterior lisa y plana a la que posteriormente se aplica una toma de corriente. Se pueden usar múltiples revestimientos para conseguir un llenado conformable. Luego, el sistema se puede secar y opcionalmente calentar para consolidación. Para completar el sistema se puede aplicar una toma de corriente a una o a ambas superficies.

#### Ejemplo profético 3

##### *Batería producida mediante estampado y revestimiento*

Una capa de un primer electrodo, bien el cátodo o bien el ánodo, formulada con los materiales y mediante los métodos del Ejemplo 1, se moldea o se reviste en una toma de corriente de lámina metálica o una película aislante. Esta capa se formula mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica para que tenga unas características reológicas apropiadas para tratar películas gruesas, por ejemplo, mediante impresión por estarcido, moldeado en cinta, revestimiento de banda y procedimientos similares. Luego, la superficie de la primera capa se estampa con una hilera para dejar una superficie reticulada con las dimensiones que se desean. A esta superficie conformada se aplica un contraelectrodo, mediante el material de revestimiento conformable y el procedimiento descritos en el Ejemplo 2. El conjunto se seca y opcionalmente se calienta para consolidación, y se aplica una toma de corriente.

Una película de aglutinante o electrolito se aplica antes o después de la etapa de estampado, y antes de revestir con la formulación del contraelectrodo.

## Ejemplo profético número 4

*Modelado sustractivo seguido por llenado*

- 5 Una capa de un primer electrodo, bien el cátodo o bien el ánodo, formulada con los materiales y mediante los métodos del Ejemplo 1, se moldea o se reviste en una capa en una toma de corriente de lámina metálica o una película aislante. Opcionalmente, el electrodo se moldea o se reviste como una suspensión en una toma de corriente de lámina metálica y se calcina, para obtener una película sólida continua de material de almacenamiento, o se deposita como una película sólida mediante un procedimiento de deposición por vapor conocido por los expertos en la técnica, tal como la sublimación catódica, la evaporación o la deposición química de vapor. La capa del primer electrodo se modela sustractivamente, es decir se separa el material, para formar la topología de electrodo reticulada o entrelazada de la invención, mediante enmascaramiento litográfico seguido por grabado químico o por ion reactivo, separación con láser, u otros métodos tales conocidos en el tratamiento de películas gruesas y delgadas. En el primer electrodo modelado se deposita, opcionalmente, una película de aglutinante o electrolito, y después se reviste con el contraelectrodo a fin de llenar satisfactoriamente el modelo del primer electrodo, mediante el método del Ejemplo 3.

## Ejemplo profético 5

*Electrodo de porosidad graduada producido mediante sedimentación diferencial*

- 20 Es muy conocido por los expertos en la técnica de tratamiento de polvos que la velocidad de sedimentación de Stokes de partículas en un fluido es función del tamaño y la forma de las partículas, de la diferencia de densidad entre las partículas y el fluido en el que se sedimentan, y de la viscosidad del fluido. Para el mismo material en partículas, las partículas más pequeñas tienden a sedimentarse más lentamente que las partículas más grandes, y las partículas anisométricas, tales como las varillas con una relación de longitud a diámetro grande, o las placas con una relación de anchura a espesor grande, se depositan a una velocidad media más pequeña que las esferas o partículas equiaxiales de idéntico volumen. Por otra parte, se sabe que las partículas muy alargadas tienden a sedimentarse a una densidad de compactación menor que las partículas equiaxiales del mismo material. Por lo tanto, el método para introducir un gradiente de porosidad en una capa de electrodo de almacenamiento, fabricado a partir de una mezcla o una suspensión de polvos, usa una mezcla de tamaños y formas de partícula.

- Se fabrica una suspensión con un polvo de óxido catódico en la que el polvo contiene una cierta distribución de tamaños y formas de partícula. Las partículas equiaxiales se mezclan con las partículas con forma de laminillas, con tamaños de partícula seleccionados de tal modo que las partículas equiaxiales tienen una velocidad de sedimentación de Stokes más alta. El polvo se formula con un aglutinante (tal como PVdF), un aditivo conductor fino (tal como un carbono de área superficial alta) y un solvente, para producir una suspensión moldeable. La suspensión se formula para permitir la sedimentación diferencial de las partículas de óxido catódico en de unos pocos minutos a unas pocas horas, después de moldear una película a partir de la suspensión. La película se moldea, se imprime o se reviste en una toma de corriente de lámina metálica o en una película aislante, con lo cual se produce la sedimentación diferencial bajo la fuerza de gravedad dando lugar a una densidad de compactación más alta de las partículas equiaxiales en la parte del electrodo adyacente a la toma de corriente metálica, y a una densidad de compactación más baja de las partículas anisométricas alejadas de la toma de corriente metálica. Esto introduce en el electrolito el gradiente de porosidad deseado. Después de secar, el electrodo se estratifica con un separador y un contraelectrodo, y se infunde con un electrolito líquido orgánico para producir una célula de batería. Opcionalmente, se usa un óxido catódico con una alta conductividad electrónica, tal como el  $\text{LiMg}_{0,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_2$ , y no se usa un aditivo de carbono.

- De manera similar se produce un ánodo de carbono de porosidad graduada, usando un polvo de carbono seleccionado para tener una mezcla de formas de partícula equiaxiales y de formas de partícula anisométricas, así como unas diferencias de densidad que permite ajustar las velocidades de sedimentación de Stokes. En un caso, se usa MCMB como partículas de carbono equiaxiales que se sedimentan más rápidamente y forman una región densamente compactada adyacente a la toma de corriente, y se usa grafito en escamas con forma de partículas en laminillas como partículas de carbono anisométricas que se sedimentan más lentamente y forman la región densamente compactada inferior adyacente al separador. El gradiente de porosidad se ajusta seleccionando las cantidades relativas de las formas de partícula y el tamaño de las partículas de grafito en escamas de MCMB.

## Ejemplo profético 6

*Electrodo de porosidad graduada producido mediante sedimentación diferencial de un material de carga transitorio*

- 60 En este ejemplo, se usa una suspensión para formar una capa de electrodo moldeada, impresa o revestida como en el Ejemplo 5. Sin embargo, el material de almacenamiento del electrodo se mezcla en la suspensión con uno o más materiales sólidos adicionales, que al calentar se separan dejando, de ese modo, tras de sí cierta porosidad. Por lo tanto, el material sólido que se separa es un formador de poros "transitorio". La densidad, tamaño y distribución de partículas, y la forma de las partículas del material de almacenamiento del electrodo y el formador de poros transitorio se seleccionan para proporcionar una velocidad de sedimentación de Stokes diferencial que, en el producto final, proporciona un material de almacenamiento más densamente compactado adyacente a la toma de corriente, y un material de almacenamiento menos densamente compactado adyacente al separador.

En un caso, el material de almacenamiento es un óxido catódico tal como el  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMg}_{0,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$  o  $\text{LiFePO}_4$ . El formador de poros transitorio es un MCMB, seleccionado para tener un tamaño de partículas que proporciona una velocidad de sedimentación de Stokes menor que el óxido catódico. Se prepara una suspensión que contiene estos dos sólidos así como un solvente y, opcionalmente, un aglutinante, siendo la formulación específica seleccionada para permitir una sedimentación diferencial del óxido catódico y el MCMB. La suspensión se moldea, se imprime o se reviste en una toma de corriente metálica, y se calcina en un ambiente oxidante que piroliza el MCMB y sinteriza el óxido catódico para formar una capa ligada. La capa del cátodo poroso sinterizado contiene un gradiente de porosidad deseado, una vez que se ha separado el MCMB.

En otro caso, el formador de poros transitorio consiste en unas partículas de un compuesto orgánico o inorgánico con un punto de fusión entre aproximadamente 0 y 800°C. La preparación de la suspensión y el procedimiento de moldeado se llevan a cabo por debajo del punto de fusión del compuesto. Posteriormente, la película moldeada, impresa o revestida se calienta por encima del punto de fusión del compuesto orgánico, dejándola que se seque al aire o se evapore en el electrodo poroso, dejando un gradiente de porosidad deseado.

En todavía otra realización, el formador de poros transitorio es un sólido con una alta presión de vapor, tal como el naftaleno, y que se separa mediante sublimación en lugar de fusión, dejando un gradiente de porosidad deseado.

Los expertos en la técnica apreciarán que todos los parámetros y configuraciones aquí descritos pretenden ser ejemplares, y que los parámetros y configuraciones reales dependen de la aplicación específica en que se usan los sistemas y métodos de la presente invención. Los expertos en la técnica admitirán, o podrán averiguar sin usar más que una experimentación rutinaria, muchos equivalentes de las realizaciones específicas de la invención aquí descrita. Por ejemplo, se considera que la selección y el dimensionamiento de los canales de los electrodos perforados no requieren más que una experimentación rutinaria. Por lo tanto, se comprende que las realizaciones precedentes se presentan solamente a modo de ejemplo, dentro del alcance de las reivindicaciones anexas. La presente invención se dirige a cada característica, sistema, o método aquí descrito. Además, se considera que está dentro del alcance de la presente invención cualquier combinación de dos o más características, sistemas o métodos, si tales características, sistemas o métodos no son mutuamente incompatibles. Por ejemplo, se considera que está dentro del alcance de la presente invención el uso de canales en electrodos reticulados o la incorporación de un gradiente de porosidad con electrodos perforados o reticulados.

## REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo de almacenamiento de energía, que comprende:

al menos un electrodo reticulado en contacto iónico con un electrolito, en el que el al menos un electrodo reticulado tiene una base y una primera superficie para posicionar próxima a un electrodo opuesto que tiene una base y una segunda superficie que es reticulada, siendo reticulada la primera superficie a fin de definir una pluralidad de salientes y hendiduras intermedias que proporcionan un área superficial de al menos 1,5 veces el área superficial teórica de una superficie lisa no reticulada, en el que los salientes tienen una longitud  $l$  y un espesor de la sección transversal  $a$ , y en el que el espesor de la sección transversal  $a$  varía a lo largo de la longitud  $l$  del saliente, y en el que la primera y la segunda superficies reticuladas son complementarias.

2. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 1, en el que el espesor de la sección transversal es menor que 100 micrómetros cuando se promedia a lo largo de la longitud del saliente.

3. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 1, en el que el dispositivo de almacenamiento de energía es un dispositivo bipolar.

4. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 1, en el que el primer electrodo es poroso.

5. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 4, en el que el electrodo opuesto es poroso.

6. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 1, en el que los salientes se posicionan periódicamente, aperiódicamente o aleatoriamente, en la primera superficie reticulada.

7. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 1, en el que la primera superficie tiene un área superficial que es al menos 2 veces el área teórica de una configuración lisa no reticulada.

8. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 1, en el que la primera superficie tiene un área superficial que es al menos 2,5 veces el área teórica de una configuración lisa no reticulada.

9. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 1, en el que la primera superficie tiene un área superficial que es al menos 3 veces el área teórica de una configuración lisa no reticulada.

10. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 1, en el que la primera superficie tiene un área superficial que es al menos 4 veces el área teórica de una configuración lisa no reticulada.

11. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 1, en el que la primera superficie tiene un área superficial que es al menos 5 veces el área teórica de una configuración lisa no reticulada.

12. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 1, en el que la anchura  $a$  de la sección transversal del saliente aumenta en las secciones transversales que están próximas a la base del primer electrodo.

13. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 1, en el que el área de la sección transversal del saliente en una primera posición cerca de la base del primer electrodo es mayor que el área de la sección transversal del saliente en una segunda posición que está más alejada de la base.

14. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 1, en el que el electrodo opuesto tiene una base y una segunda superficie reticulada, a fin de definir una pluralidad de salientes y hendiduras intermedias que proporcionan un área superficial de al menos 1,5 veces el área superficial teórica de una superficie lisa no reticulada, en el que los salientes tienen una longitud  $m$  y un espesor de la sección transversal  $b$ .

15. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 1, en el que el electrodo opuesto tiene una base y una segunda superficie, que es reticulada a fin de definir una pluralidad de salientes y hendiduras intermedias que proporcionan un área superficial de al menos 1,5 veces el área superficial teórica de una superficie lisa no reticulada, en el que los salientes tienen una longitud  $m$  y un espesor de la sección transversal  $b$ , y en el que el espesor de la sección transversal  $b$  varía a lo largo de la longitud  $m$  del saliente.

16. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 15, en el que la segunda superficie tiene un área superficial de al menos 2 veces el área superficial teórica de una superficie lisa no reticulada.

17. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 15, en el que la segunda superficie tiene un área superficial de al menos 2,5 veces el área superficial teórica de una superficie lisa no reticulada.

18. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 15, en el que la segunda superficie tiene un área superficial de al menos 3 veces el área superficial teórica de una superficie lisa no reticulada.

## ES 2 312 487 T3

19. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 15, en el que la segunda superficie tiene un área superficial de al menos 3,5 veces el área superficial teórica de una superficie lisa no reticulada.

5 20. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 15, en el que la segunda superficie tiene un área superficial de al menos 4 veces el área superficial teórica de una superficie lisa no reticulada.

21. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 15, en el que la segunda superficie tiene un área superficial que es al menos 5 veces el área teórica de una superficie lisa no reticulada.

10 22. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 15, en el que los salientes de la segunda superficie reticulada se posicionan periódicamente, aperiódicamente o aleatoriamente.

15 23. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 15, en el que la anchura  $b$  de la sección transversal de los salientes aumenta en las secciones transversales que están próximas a la base del electrodo opuesto.

24. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 15, en el que el área de la sección transversal del saliente en una primera posición cerca de la base del primer electrodo es mayor que el área de la sección transversal del saliente en una segunda posición que está más alejada de la base.

20 25. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 15, en el que el área de la sección transversal de los salientes de la segunda superficie reticulada aumenta en las secciones transversales próximas a la base del electrodo opuesto.

25 26. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 15, en el que la segunda superficie reticulada del electrodo opuesto es complementaria de la primera superficie reticulada del primer electrodo.

27. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 26, en el que la distancia media entre las superficies reticuladas complementarias es menor que 100 micrómetros.

30 28. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 26, en el que la distancia media entre las superficies reticuladas complementarias es menor que 50 micrómetros.

35 29. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 26, en el que la distancia media entre las superficies reticuladas complementarias es menor que 25 micrómetros.

30. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 26, en el que la distancia media entre las superficies reticuladas complementarias es menor que 10 micrómetros.

40 31. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 15, que comprende además un electrolito posicionado entre la primera y la segunda superficies reticuladas complementarias.

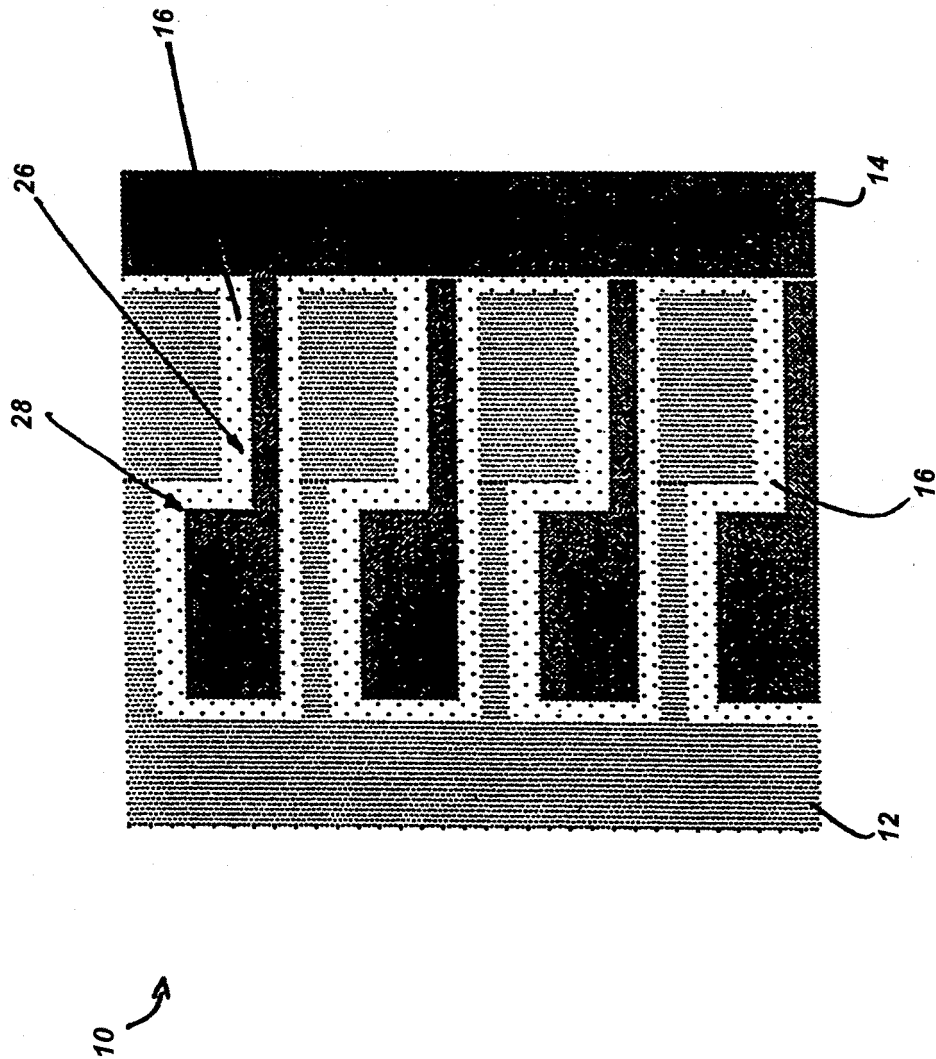
45

50

55

60

65



**FIG. 1A**

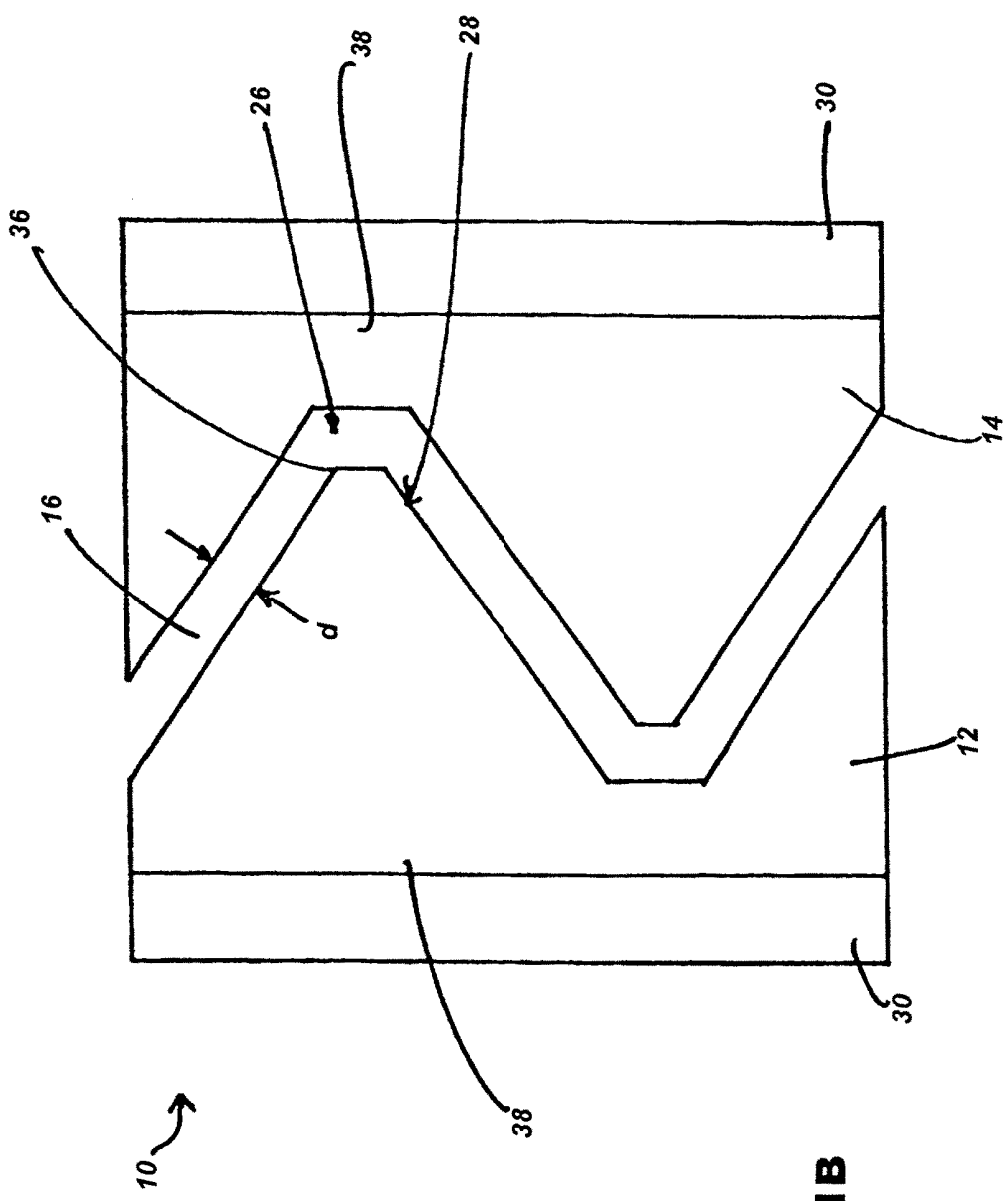
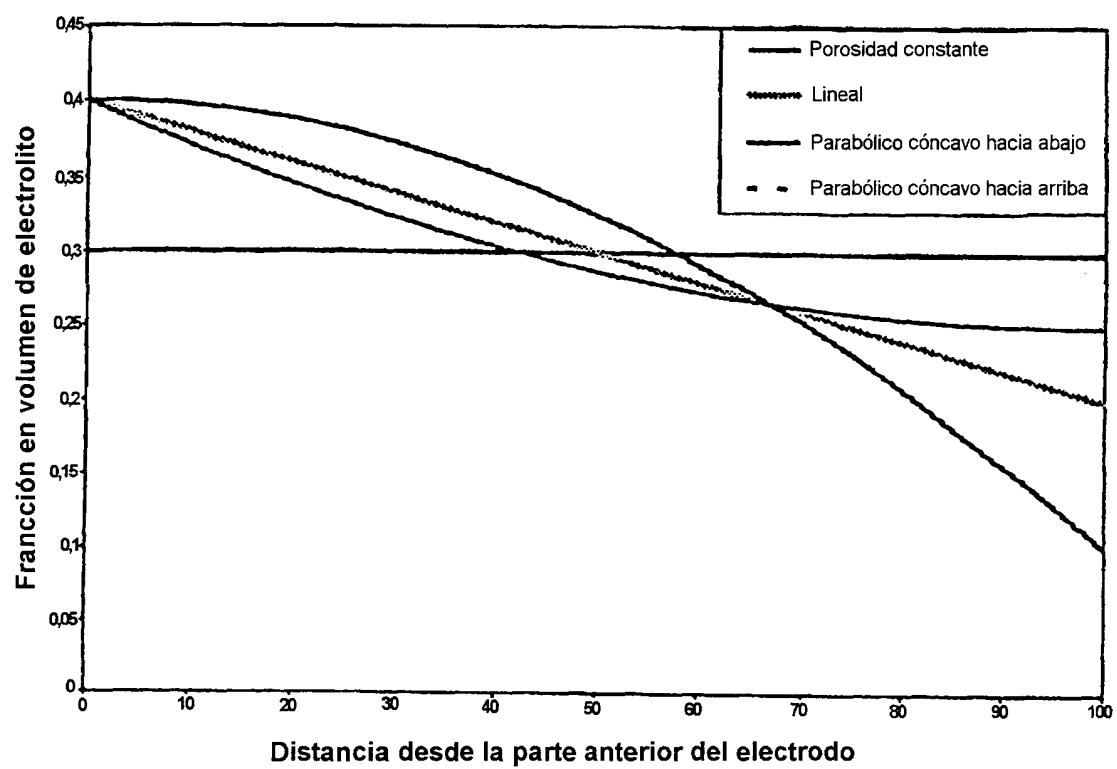
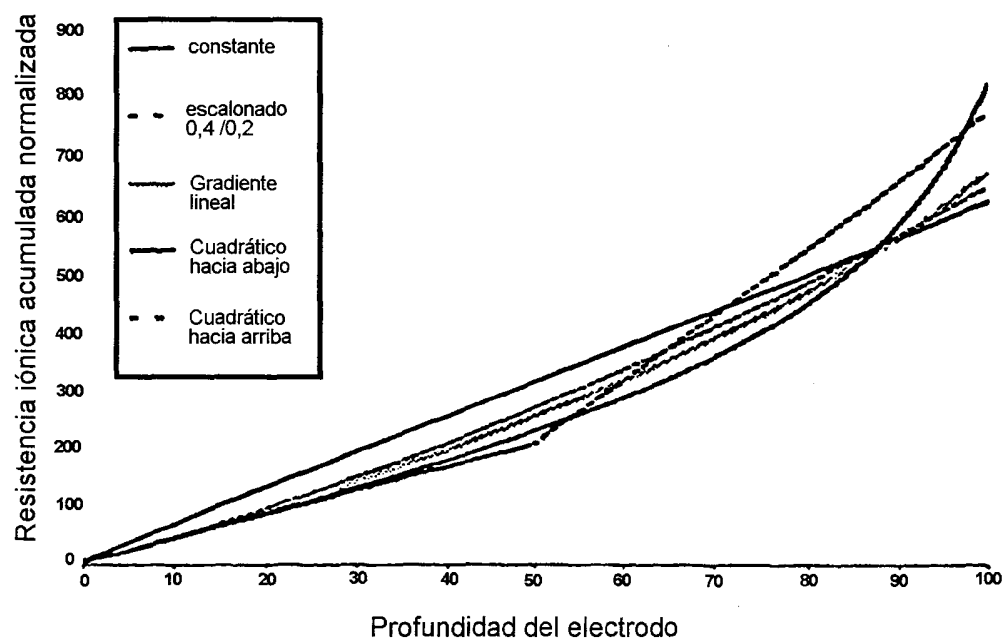


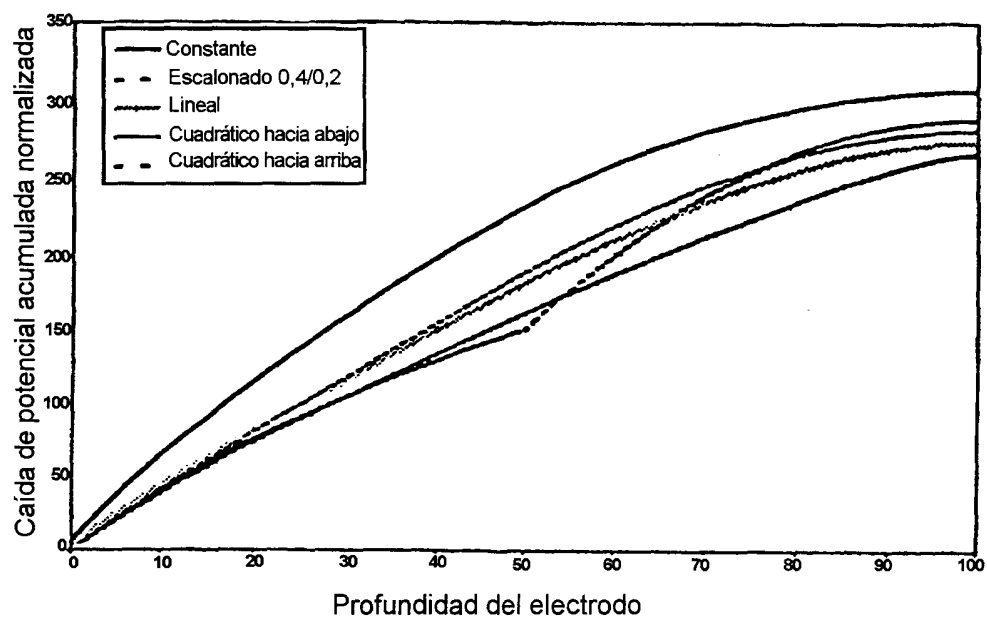
FIG.1B



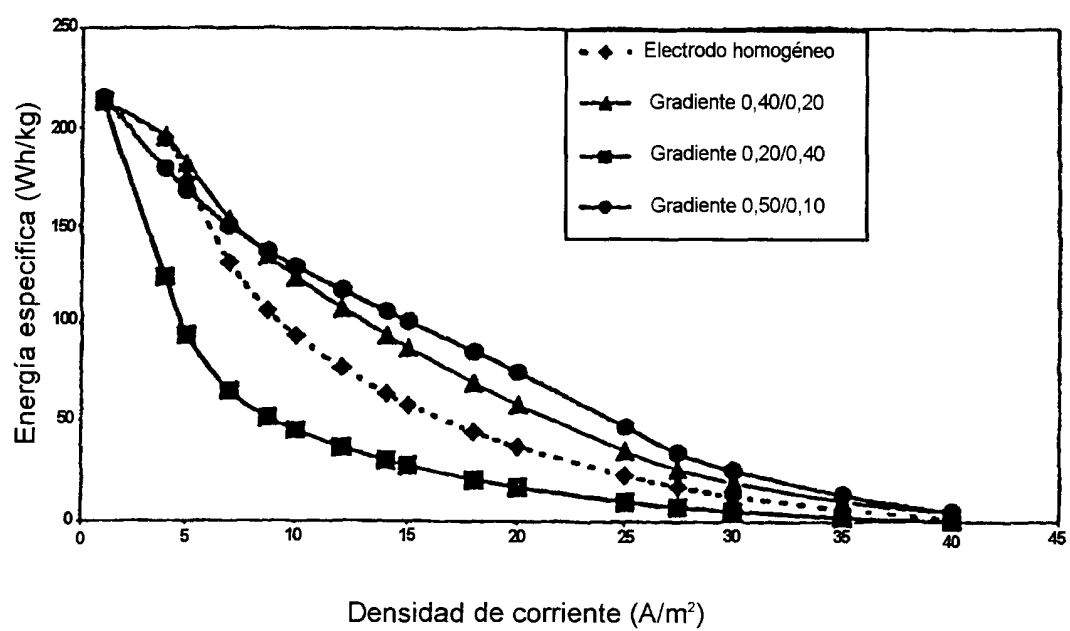
**FIG. 2**



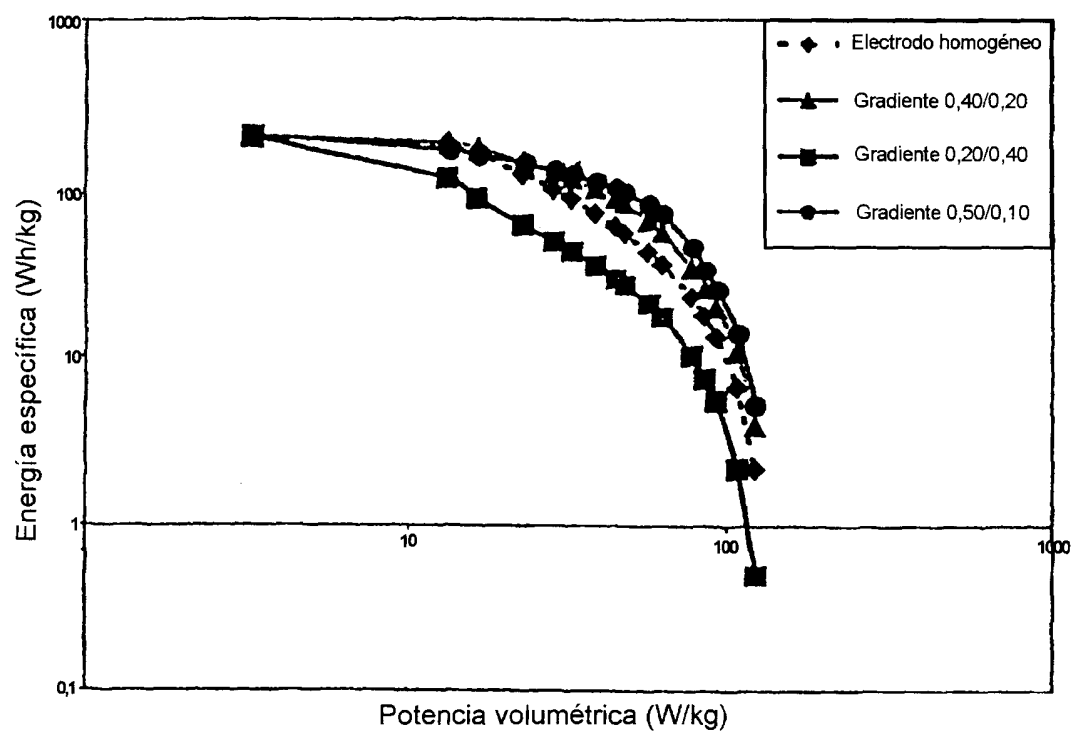
**FIG. 3**



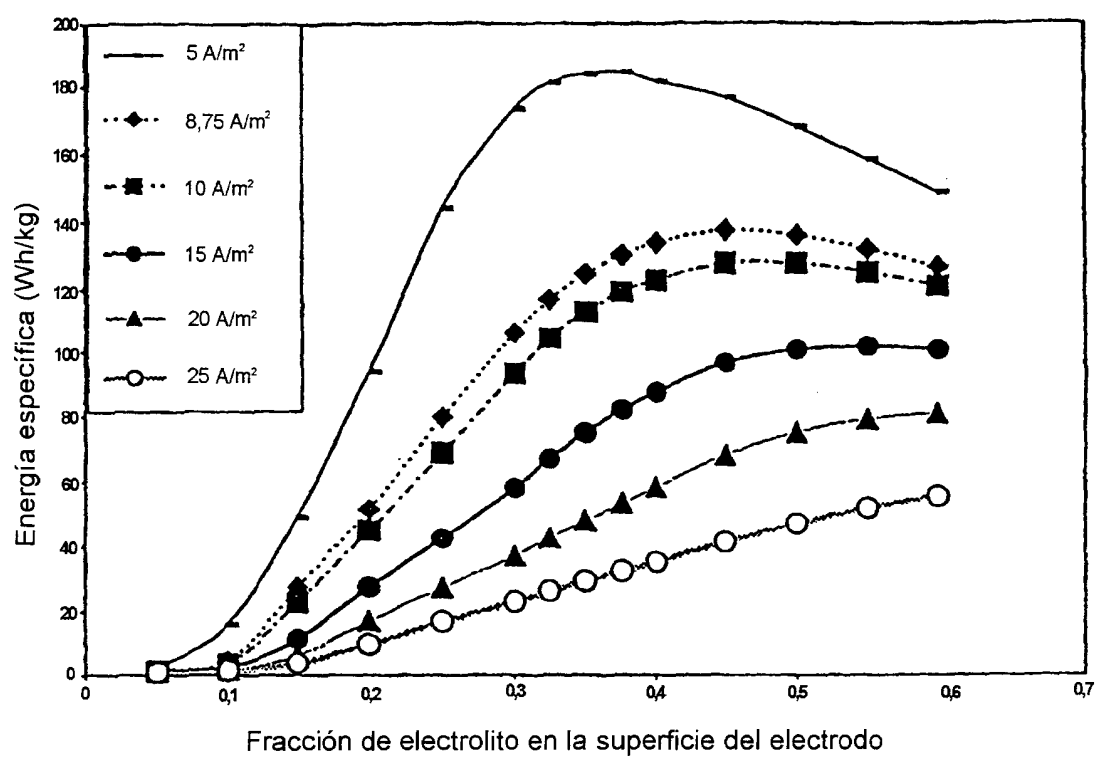
**FIG. 4**

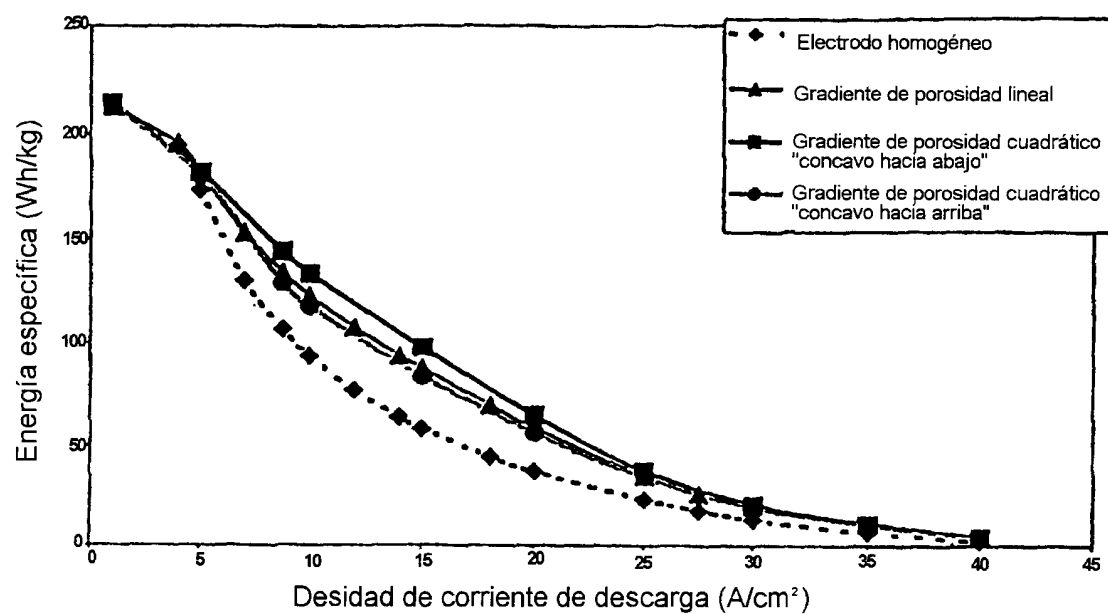


**FIG. 5**



**FIG. 6**

**FIG. 7**



**FIG. 8**