

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 505**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/04** (2006.01)

**H01M 4/58** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.07.2005 PCT/GB2005/002850**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2006 WO06010894**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2005 E 05761377 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018 EP 1779448**

54 Título: **Mejoras que se relacionan con las estructuras de electrodos en baterías**

30 Prioridad:

**27.07.2004 GB 0416708**

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

**20.07.2018**

73 Titular/es:

**OXIS ENERGY LIMITED (100.0%)  
Culham Innovation Centre D5 Culham Science  
Centre  
Abingdon, Oxfordshire OX14 3DB, GB**

72 Inventor/es:

**KOLOSNITSYN, VLADIMIR y  
KARASEVA, ELENA**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

**ES 2 676 505 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

Mejoras que se relacionan con las estructuras de electrodos en baterías

## 5 Campo técnico

La presente invención se refiere a fuentes químicas de energía eléctrica que comprenden electrodos positivos (cátodos) y electrodos negativos (ánodos). En particular, la invención se refiere a celdas de baterías recargables (secundarias) y no recargables (primarias) que comprenden un electrodo negativo que proporciona iones (ánodo), un elemento separador intermedio que contiene una solución de electrolito o un electrolito de polímero duro a través del cual iones a partir de una fuente de material de electrodos se mueven entre electrodos de celda durante los ciclos de carga y descarga de la celda, y un electrodo positivo (cátodo) que comprende una sustancia despolarizadora del electrodo (material activo del cátodo). Uno o ambos electrodos positivo y negativo están recubiertos con un material electroquímicamente activo poroso. La invención es particularmente útil para fabricar tales células en las que el electrodo fuente de iones es litio, un compuesto de litio u otro material capaz de proporcionar iones, donde una membrana separadora de electrodos comprende un líquido, gel o electrolito duro, que permite la movilidad del litio u otros iones, y donde el cátodo es un sólido multicomponente poroso.

## 20 Antecedentes de la invención

A lo largo de esta solicitud, se hace referencia a varias patentes y solicitudes de patentes publicadas mediante una citación de identificación.

Un material electroactivo que se ha fabricado en una estructura para su uso en una batería se denomina electrodo. De un par de electrodos que se usan en una batería, en este documento denominados fuente química de energía eléctrica, el electrodo en el lado que tiene un mayor potencial electroquímico se denomina electrodo positivo, o el cátodo, mientras que el electrodo en el lado que tiene un potencial electroquímico inferior se denomina electrodo negativo, o el ánodo.

Un material electroquímicamente activo usado en el cátodo o electrodo positivo se denomina en lo sucesivo material activo de cátodo. Un material electroquímicamente activo usado en el ánodo o electrodo negativo se denomina en lo sucesivo material activo de ánodo. Las composiciones multicomponentes que poseen actividad electroquímica y que comprenden un material electroquímicamente activo y un aditivo y aglutinante conductor de electrones opcional, así como otros aditivos opcionales, se denominan a continuación composiciones de electrodo. Una fuente química de energía eléctrica o batería que comprende un cátodo con el material activo del cátodo en un estado oxidado y un ánodo con el material activo del ánodo en un estado reducido se denomina estado cargado. Por consiguiente, una fuente química de energía eléctrica que comprende un cátodo con el material activo del cátodo en un estado reducido, y un ánodo con el material activo del ánodo en un estado oxidado, se denomina que está en un estado descargado.

El valor del espacio libre de vacíos en la composición del electrodo (cátodo o ánodo) expresado en los porcentajes del volumen total de la capa de composición del electrodo (cátodo o ánodo) se denomina en lo sucesivo como porosidad del electrodo (cátodo o ánodo) capa activa.

Debido a que las baterías continúan evolucionando, y en particular a medida que las baterías de litio son ampliamente aceptadas para una variedad de usos, la necesidad de baterías de peso ligero, duraderas y de alta seguridad es más importante. Ha habido un interés considerable en los últimos años en desarrollar materiales activos de cátodo de alta densidad de energía y metales alcalinos como materiales activos de ánodo para baterías primarias y secundarias de alta energía.

Para lograr una alta capacidad en fuentes químicas de energía eléctrica o baterías, es deseable tener una gran cantidad o carga de material electroactivo en el cátodo o la capa activa del ánodo. Por ejemplo, el volumen de la capa activa de cátodo en una batería de tamaño AA es típicamente de aproximadamente 2 cm<sup>3</sup>. Si la capacidad específica del material electroactivo es muy alta, por ejemplo, 1000mAh/g, la cantidad o densidad volumétrica del material electroactivo en la capa activa del cátodo necesitaría ser de al menos 500 mg/cm<sup>3</sup> para tener 1g de material activo de cátodo en la batería de tamaño AA necesaria proporcionar una capacidad de 1000mAh. Si la densidad volumétrica del material electroactivo en la capa activa del cátodo se puede aumentar a niveles más altos, tales como más de 900 mg/cm<sup>3</sup>, la capacidad de la batería puede aumentar proporcionalmente a niveles más altos si la capacidad específica del material electroactivo no disminuye significativamente cuando la capa activa del cátodo se vuelve más densa y menos porosa.

Existe una gran variedad de materiales electroactivos que pueden utilizarse en las capas activas del cátodo de fuentes químicas de energía eléctrica. Por ejemplo, varios de estos se describen en el documento US 5,919,587 de Mukherjee et al. Estos materiales electroactivos varían ampliamente en sus densidades específicas (g/cm<sup>3</sup>) y en sus capacidades específicas (mAh/g) por lo que las densidades volumétricas deseadas en mg/cm<sup>3</sup> del material electroactivo en la capa activa del cátodo varían en consecuencia en un amplio rango. El litio y el azufre son altamente deseables como materiales electroquímicamente activos para el ánodo y el cátodo, respectivamente, de fuentes químicas de energía eléctrica porque proporcionan casi la densidad de energía más alta posible en una base de peso o volumen de cualquiera de las combinaciones conocidas de materiales activos. Para obtener densidades de alta energía, el litio puede estar presente

5 como el metal puro, en una aleación, o en una forma intercalada, y el azufre puede estar presente como azufre elemental o como un componente en un material orgánico o inorgánico con alto contenido de azufre, preferiblemente por encima de 75 por ciento en peso de azufre. Por ejemplo, en combinación con un ánodo de litio, el azufre elemental tiene una capacidad específica de 1680mAh/g. Esta alta capacidad específica es particularmente deseable para aplicaciones, tales como dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos, donde el bajo peso de la batería es importante.

10 Las celdas de batería prácticas que comprenden el cátodo electroactivo y los materiales de ánodo también contienen típicamente otros materiales no electroactivos tales como un recipiente, colectores de corriente, separador y electrolito, además de aglutinantes poliméricos, aditivos eléctricamente conductores y otros aditivos en los electrodos. El electrolito es típicamente un líquido acuoso o no acuoso, gel o material sólido que contiene sales disueltas o compuestos iónicos con buena conductancia iónica, pero con una conductividad electrónica pobre. Todos estos componentes no electroactivos adicionales se utilizan normalmente para hacer que la batería funcione eficientemente, pero también contribuyen a una reducción de la densidad de energía volumétrica y gravimétrica de la celda. Por lo tanto, es deseable mantener las cantidades de estos materiales no electroactivos a un mínimo para maximizar la cantidad de material electroactivo en la celda de la batería.

20 Para alcanzar la densidad volumétrica más alta posible del material electroactivo en el cátodo o capa activa anódica, es deseable maximizar el porcentaje en peso para materiales electroactivos en el cátodo o capa activa de ánodo, por ejemplo, hasta 65-85 por ciento en peso, y para mantener la porosidad o vacíos de aire en el cátodo o la capa activa de ánodo lo más baja posible, por ejemplo, en el rango de 30 a 60 por ciento en volumen. En particular, la porosidad de la capa activa de cátodo debe mantenerse baja porque las porosidades más altas, tales como, por ejemplo, 70 a 85 por ciento en volumen, no proporcionan suficiente material electroactivo para obtener capacidades de celda muy altas.

25 Los materiales electroactivos son típicamente eléctricamente no conductores o aislantes y generalmente no son microporosos. Para superar las propiedades aislantes de los materiales electroactivos, ciertas cantidades de cargas eléctricamente conductoras, tales como los carbones conductores, se añaden típicamente a la capa activa del cátodo. Típicamente, las cargas eléctricamente conductoras están presentes en cantidades de aproximadamente 5 a 40% en peso de la capa activa de cátodo. Por ejemplo, el documento US 4,303,748 de Armand et al. describe cátodos compuestos sólidos que contienen un electrolito de polímero iónicamente conductor junto con azufre elemental, sales de metales de transición u otros materiales activos de cátodo para uso con litio u otros materiales activos de ánodo. El documento US 3,639,174 de Kegelmann describe cátodos compuestos sólidos que comprenden azufre elemental y un conductor eléctrico particulado. El documento US 5,460,905 de Skotheim describe el uso de polímeros conjugados dopados con, por ejemplo, junto con una cantidad eficaz de pigmentos de carbono conductores, para el transporte de electrones en cátodos. Los documentos US 5,529,860 y US 6,117,590, ambos de Skotheim y otros, describen el uso de carbones y grafitos conductores, polímeros conductores y fibras metálicas, polvos y escamas con materiales electroactivos.

40 Sería ventajoso aumentar significativamente las densidades volumétricas de las capas activas de cátodo o ánodo que comprenden materiales electroactivos sin sacrificar la alta capacidad específica de estos materiales, es decir, sin reducir la alta utilización electroquímica deseada, tal como, por ejemplo, más del 50% de utilización, durante el ciclo de las celdas. Particularmente, a medida que aumenta el espesor del cátodo o la capa activa del ánodo, se vuelve progresivamente más difícil conseguir la conductividad eléctrica y la microporosidad necesarias para una utilización electroquímica altamente eficaz de los materiales activos.

45 Algunas mejoras en los métodos para formar cátodos compuestos sólidos con capas activas de cátodo que comprenden un material electroactivo que contiene azufre y un material eléctricamente conductor se describen en el documento US 6,302,928 de Xu et al. Esta patente se refiere a un método para formar células productoras de corriente eléctrica, en donde el material que contiene azufre electroactivo se calienta a una temperatura superior a su punto de fusión para formar una capa fundida y luego se vuelve a solidificar para formar una capa activa de cátodo. Este método no está libre de desventajas significativas, ya que la obtención de una alta densidad de material activo que contiene azufre reduce su porosidad y, por lo tanto, la disponibilidad del material activo. Además, este método no es aplicable a los otros materiales de cátodo activos que tienen una temperatura de fusión demasiado alta para producir cátodos de la manera descrita en dicho US 6,302,928.

55 Otro método para aumentar la densidad volumétrica de la capa activa del cátodo es comprimiendo o calandrando la capa a un espesor reducido. Sería muy ventajoso poder comprimir o calandrar la capa activa del cátodo hasta una reducción del 20% o más del espesor sin sacrificar la alta utilización electroquímica deseada de los materiales electroactivos que contienen azufre. Esto es difícil de lograr cuando están presentes altos niveles de materiales no electroactivos en la capa activa del cátodo, particularmente cuando se usan aglutinantes poliméricos, de modo que la utilización electroquímica, expresada en la capacidad específica del material electroactivo en la célula, es típicamente se reduce significativamente cuando la capa activa de cátodo se reduce significativamente en espesor comprimiendo o calandrando toda la capa de cátodo. Por otro lado, la reducción significativa de los niveles de los materiales no electroactivos en la capa activa del cátodo, particularmente aquellos materiales con propiedades de unión, reduce en gran medida la integridad mecánica y las propiedades cohesivas y adhesivas de la capa activa del cátodo.

65 Como se mencionó anteriormente, los electrodos porosos de las fuentes químicas de energía eléctrica suelen ser sólidos multicomponentes, que comprenden un despolarizador de electrodos (el líquido o sustancia activa dura), un aditivo

conductor de electrones (la sustancia que proporciona transporte de electrones al despolarizador), y un aglutinante (la sustancia que asegura la resistencia mecánica de los electrodos). Los electrodos también pueden incluir componentes auxiliares que mejoran las propiedades mecánicas y electroquímicas de los materiales del electrodo. Los poros del electrodo se llenan con electrolito (un líquido o una sustancia dura que posee conductividad iónica). Se produce una reacción electroquímica en la interfaz trifásica del despolarizador, el conductor de electrones y el conductor iónico. La eficiencia de la reacción electroquímica está determinada por las propiedades electroquímicas del despolarizador y por la conductancia de iones y electrones del electrodo. La conductividad iónica generalmente es mucho (de 1 a 3 órdenes de magnitud) más baja que la conductividad del electrón del electrodo. Por lo tanto, el valor de la sobretensión electroquímica que determina la velocidad de la reacción electroquímica se define a su vez por la resistencia iónica del electrodo. Los valores máximos de sobretensión electroquímica y la velocidad máxima de la reacción electroquímica se alcanzan en el lado frontal del electrodo (la superficie girada hacia el electrodo opuesto de la fuente química de energía eléctrica). Los valores mínimos se alcanzan en el lado posterior del electrodo (la superficie girada hacia el colector de corriente del electrodo). Como resultado, el despolarizador se consume en mayor medida en las capas cercanas al lado frontal del electrodo y en menor medida en las capas del electrodo cerca de su lado posterior. El gradiente de la sobretensión y, por tanto, el gradiente de la densidad de corriente sobre el espesor del electrodo crece con el aumento de la densidad de corriente general de las fuentes químicas de energía eléctrica. Esto conduce a un aumento en la heterogeneidad de la distribución de la reacción sobre el espesor del electrodo y en casos extremos a una expulsión completa de la reacción electroquímica a la superficie del electrodo.

La sobretensión electroquímica en los cátodos de las fuentes químicas de energía eléctrica tiene una naturaleza de difusión (concentración). La densidad de corriente controlada por difusión se determina por la relación del volumen de electrolito dentro de los poros y el área de la superficie de trabajo del electrodo. En particular, la densidad de corriente se reduce a medida que esta relación disminuye.

En particular, el valor de porosidad es crucial para las fuentes químicas de energía eléctrica con despolarizadores solubles, ejemplos de los cuales son los sistemas:  $\text{Li-SO}_2$ ;  $\text{Li-SOCl}_2$ ;  $\text{Li-S}$ .

A pesar de los diversos enfoques propuestos para la fabricación de fuentes de energía eléctrica de alta densidad energética que comprenden diversos materiales electroactivos, sigue existiendo la necesidad de cátodos compuestos sólidos y ánodos que comprendan una capa activa que tenga una combinación de alta utilización electroquímica y una alta densidad volumétrica del material electroactivo, mientras que retiene o mejora las propiedades deseables de conductividad eléctrica, resistencia mecánica, resistencia cohesiva y adhesión a las capas adyacentes en los electrodos compuestos sólidos porosos que utilizan materiales electroactivos.

Por un lado, un aumento en la densidad de los electrodos (disminución de la porosidad) produce un aumento de la densidad de energía de las fuentes químicas de energía eléctrica. Por otro lado, una disminución de la porosidad reduce la conductividad iónica de los electrodos y, por lo tanto, empeora las condiciones de reacción electroquímica y la utilización de materiales activos.

Resumen de la invención

El solicitante ha descubierto que la distribución no uniforme de la velocidad de reacción electroquímica sobre el espesor del electrodo conduce a un consumo no uniforme del despolarizador y, por lo tanto, a una reducción de la capacidad del electrodo. Por lo tanto, es deseable la igualación del valor de sobretensión electroquímica sobre el espesor del electrodo para aumentar la eficacia de la utilización del despolarizador. El solicitante ha encontrado que esta tarea puede abordarse mediante el uso de electrodos con un gradiente de porosidad sobre el espesor, es decir, los electrodos que tienen la porosidad que aumenta desde la cara hacia la parte posterior, en otras palabras, sería conveniente para obtener mejores resultados en la capacidad y potencia de las fuentes químicas de energía eléctrica para usar electrodos con porosidad variable, es decir, electrodos que tienen una porosidad que disminuye desde la parte posterior hasta la cara.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una estructura de electrodo para una celda de azufre litio seleccionada de  $\text{Li-SO}_2$ ,  $\text{LiSOCl}_2$  o  $\text{Li-S}$ , la estructura de electrodo comprende al menos un colector de corriente y una composición de electrodo proporcionada en el colector de corriente, y la estructura de electrodo se configura como un cátodo en el que

a) dicha composición de electrodo incluye un material electroquímicamente activo y un material conductor de electrones, en el que el material electroquímicamente activo se selecciona de azufre, compuestos orgánicos e inorgánicos basados en azufre, sulfuros y mezclas de los mismos;

b) dicha composición de electrodo se proporciona en el colector de corriente en capas y tiene una superficie interna próxima al colector de corriente y una superficie exterior distal del colector de corriente; y

c) dicha composición de electrodo tiene una porosidad no uniforme que disminuye en una dirección desde la superficie interior hacia la superficie exterior en el que la reducción en porosidad se alcanza mediante deposición de capas sucesivas de la composición de electrodos en el colector de corriente con reducción de porosidades individuales, formando de esta manera un gradiente de porosidad gradual.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir una estructura de electrodo para una fuente química de energía eléctrica como se describió anteriormente, el método comprende las etapas de:

5 a) proporcionar un colector de corriente;

10 b) revestir una capa o una pluralidad de capas sucesivas de una composición de electrodo en el colector de corriente para producir un recubrimiento que tiene una superficie interna próxima al colector de corriente y una superficie exterior distal del colector de corriente;

c) usar un proceso de recubrimiento o post-tratar el revestimiento de modo que el recubrimiento tenga una porosidad no uniforme que disminuya en una dirección desde la superficie interior hacia la superficie exterior.

15 De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una pila o batería que incluye una estructura de electrodo de acuerdo con el primer aspecto o fabricada por el método del segundo aspecto.

20 La composición del electrodo puede proporcionarse en el colector de corriente por medio de un proceso de deposición. Cuando solo se proporciona una capa, esta capa debe depositarse o tratarse posteriormente de tal forma que la porosidad disminuya desde la superficie interior a la superficie exterior según sea necesario. Esto generalmente dará como resultado un gradiente de porosidad continuo o uniforme. Alternativamente, cuando la composición del electrodo comprende una pluralidad de capas, la disminución de la porosidad se puede lograr mediante la deposición de capas sucesivas con porosidades individuales decrecientes, formando así un gradiente de porosidad escalonada. También es posible usar capas sucesivas, cada una con un gradiente decreciente de porosidad en la dirección desde el interior hacia el exterior.

25 La composición del electrodo puede proporcionarse como una suspensión para su deposición sobre la estructura del electrodo.

30 El material electroquímicamente activo de la composición del electrodo puede incluir opcionalmente un aditivo conductor de electrones, un aglutinante y otros aditivos opcionales, como se describirá con más detalle a continuación.

35 El gradiente de porosidad puede controlarse variando el contenido de sustancia sólida en la suspensión, mediante una composición de un disolvente en la suspensión, mediante una temperatura de secado de la capa o después de la deposición, y también mediante condiciones de prensado o calandrado para la o cada capa después de la deposición.

Las estructuras de electrodo de las realizaciones de la presente invención se pueden usar en celdas eléctricas electrolíticas, baterías recargables, celdas de combustible y otras aplicaciones que demandan alta densidad de energía y alta potencia.

40 La estructura del electrodo puede configurarse como un electrodo positivo (cátodo) o un electrodo negativo (ánodo).

#### Descripción de la invención

45 El problema de la producción de electrodos compuestos sólidos mejorados que comprende una capa activa de electrodo que tiene una combinación de alta utilización electroquímica y una alta densidad volumétrica del material electroactivo, mientras que retiene o mejora las propiedades deseables de conductividad eléctrica, resistencia mecánica, resistencia cohesiva y la adhesión a capas adyacentes, se aborda en la presente invención diseñando un método de producción de electrodos compuestos sólidos con un gradiente de porosidad.

50 Cuando se forman estructuras de electrodos de las realizaciones de la presente invención, se pueden incluir las siguientes etapas del proceso:

55 1) machacado físico o molienda y homogeneización de una mezcla que comprende al menos un material activo de electrodo y un material conductor de electrones opcional, aglutinante y otros aditivos opcionales.

2) Preparación de una suspensión de la mezcla homogeneizada en disolvente o una mezcla de disolventes.

3) Deposición de una capa de la suspensión en un colector de corriente.

60 4) Secado de la capa activa del electrodo activo resultante.

5) Deposición opcional de una o más capas adicionales de la suspensión en la parte superior de la primera capa, con secado intermedio y final.

65 6) Comprimir o caldrar la estructura del electrodo de una o varias capas resultantes o al menos la suspensión depositada.

- 7) Cada capa depositada de suspensión puede comprimirse o calandrarse antes de la deposición de la siguiente capa.
- 8) Se pueden usar diferentes suspensiones para diferentes capas.
- 5 El machacado o molienda de los componentes de la composición del electrodo puede realizarse por cualquier método conocido apropiado, por ejemplo, usando un molino de bolas, un molino impulsor u otros. El tiempo de homogeneización se elige preferiblemente para proporcionar un tamaño de partícula resultante de aproximadamente 1-2 micrómetros.
- 10 La preparación de la suspensión puede llevarse a cabo en cualquier mezclador conocido apropiado, por ejemplo, un molino de bolas, un mezclador de impulsor u otros, para producir una suspensión homogénea. La suspensión se mezcla preferiblemente durante el tiempo suficiente para asegurar la dilución o hinchamiento completo del aglutinante (cuando se utiliza).
- 15 El colector de corriente puede ser una malla o rejilla de cobre o aluminio, una lámina de cobre, una lámina de aluminio, una lámina de aluminio recubierta con una capa conductora de carbono, una película de polímero recubierta de aluminio, una película conductora de polímero o cualquier otra película conductora que posea estabilidad a la corrosión cuando se utiliza en sistemas de electrolitos. No se excluyen otras formas de colector de corriente y materiales conductores.
- 20 La deposición de la suspensión sobre la superficie del colector de corriente puede llevarse a cabo mediante cualquier método que proporcione una capa de revestimiento sustancialmente uniforme en toda la superficie del colector de corriente. Por ejemplo, puede ser por medio de un método de cuchilla de raspado, un método de varilla de tracción por cable, serigrafía u otros métodos.
- 25 El disolvente se puede eliminar de la capa de suspensión por evaporación a presión normal o reducida, y a temperatura ambiente o elevada. La velocidad de eliminación del disolvente se mantiene preferiblemente sustancialmente uniforme a lo largo de la superficie de la capa de suspensión.
- 30 La velocidad de evaporación se mantiene preferiblemente a un nivel para evitar la estratificación de la suspensión o la aglomeración de las partículas presentes en la suspensión.
- La compresión de la capa activa del electrodo se puede lograr presionando, calandrando u otros métodos conocidos que proporcionan las condiciones deseadas (presión deseada para la unidad de superficie) y parámetros físicos de la capa activa del electrodo (espesor, densidad y porosidad). La compresión se puede realizar una o varias veces hasta que se obtengan las propiedades físicas deseadas de la capa activa del electrodo.
- 35 La composición de electrodo puede incluir un material activo de electrodo seleccionado de para el electrodo positivo (cátodo): azufre, compuestos no orgánicos u orgánicos (incluidos oligómeros o polímeros) a base de azufre, así como óxidos metálicos simples y complejos, sulfuros, sus mezclas, otros materiales electroactivos o mezclas de los materiales mencionados anteriormente.
- 40 Una batería también puede comprender un electrodo negativo (ánodo) que comprende: polvos metálicos, intercalados de metal alcalino-carbono y grafito alcalino, sus mezclas, otros materiales electroactivos o mezclas de los materiales mencionados anteriormente. Un metal alcalino particularmente efectivo en este contexto es el litio.
- 45 El material activo de electrodo en la estructura de electrodo se configura como un electrodo positivo que puede estar presente en el rango de 5 a 95% del peso total de la composición del electrodo, que comprende el material activo del electrodo, el material conductor de electrones y el aglutinante. En una realización particularmente preferida, la proporción de material activo de electrodo en la composición de electrodo no es inferior a 70% en peso.
- 50 El material conductor de electrones puede comprender uno o más de polímeros conductores, fibras de carbono o metal, polvos o escamas. Cuando se utiliza carbono en polvo, puede estar en forma de hollín, varios tipos de negro de carbono u otros materiales de carbono y sus mezclas.
- 55 Cuando se utiliza un aglutinante, este puede ser un polímero o una mezcla de polímeros que pueden seleccionarse entre otros: óxidos de polietileno, óxidos de polipropileno, poliácilonitrilos, polisiloxanos, poliimidias, polifosfacenos, poliéteres, poliimidias sulfonadas, polímeros perfluorados, polidivinil polietileno glicoles, diacrilatos de polietilenglicol, dimetacrilatos de polietilenglicol, poliarilsulfonas, mezclas y derivados de dichos polímeros, y copolímeros que incluyen unidades repetitivas de dichos polímeros. El aglutinante puede estar presente en un intervalo de 0.5 a 30% del peso total del material activo del electrodo, el material conductor de electrones y el aglutinante.
- 60 La cantidad de sustancia sólida en la suspensión puede ser de 5 a 50% en peso.
- 65 Cuando se aplica un revestimiento de múltiples capas al colector de corriente, el grosor de cada capa puede ser de 0.1 a 10 micrómetros. Se ha encontrado que los recubrimientos multicapa con hasta 10 capas son efectivos, aunque se pueden usar más capas cuando sea apropiado.

Se ha encontrado que un espesor de recubrimiento total de 1 a 100 micrómetros es eficaz, aunque no se excluyen los recubrimientos más gruesos o más delgados.

5 Preferiblemente, la porosidad total de la capa de composición del electrodo es de 5 a 85%.

Las realizaciones de la presente invención también se refieren a métodos para formar una fuente química de energía eléctrica que comprende los siguientes pasos:

10 a) fabricación del ánodo mediante un método descrito en la presente invención o mediante otro método,

b) fabricación de cátodo sólido por el método descrito en la presente invención,

15 c) colocar un electrolito entre el ánodo y el cátodo y ensamblar una celda o batería.

La estructura de electrodo de la presente invención es particularmente adecuada para baterías de litio o de ion de litio, que incluyen baterías de polímero de litio.

20 Se han construido baterías con una ventana de tensión operativa de 1.2 a 4.1 V usando las estructuras de electrodos de la presente invención.

Para una mejor comprensión de la presente invención y para mostrar cómo puede llevarse a efecto, ahora se hará referencia a modo de ejemplo a los dibujos adjuntos, en los que:

25 La Figura 1 es una sección transversal esquemática a través de una primera realización de la presente invención; y

La Figura 2 es una sección transversal esquemática a través de una segunda realización de la presente invención.

30 La figura 1 muestra una sección transversal a través de una primera realización de la presente invención, que comprende un cátodo de base o capa 1 de ánodo en forma de una hoja de metal, y una capa 2 de carbono conductor dispuesta en la capa 1. Una composición 3 de electrodo, compuesta de un material electroquímicamente activo y aglutinantes opcionales y materiales conductores de electrones se deposita luego sobre la capa 2 de carbono conductor de tal manera que hay un aumento continuo en la porosidad desde una superficie expuesta de la composición 3 de electrodo hacia la capa 2 conductora de carbono.

35 La figura 2 muestra una realización alternativa, con partes similares marcadas como en la figura 1. En esta realización alternativa, en lugar de una única capa de la composición 3 de electrodo, se proporciona una pluralidad de capas depositadas sucesivamente de la composición 3 de electrodo, formándose cada capa de manera que sea menos porosa que la capa previa (en una dirección alejada del sustrato 1, 2 base).

40 Varias realizaciones de la presente invención se describen en los siguientes ejemplos, que se ofrecen a modo de ilustración.

#### 45 Ejemplo 1

Capas activas cátodo con una composición en peso de 70% de azufre elemental (disponible en Fisher Scientific, Loughborough, Reino Unido), 10% de negro de carbono conductor (Ketjenblack® EC-600JD, disponible de Akzo Nobel Polymer Chemicals BV, Países Bajos) y 20% de óxido de polietileno (PEO, peso molecular 4,000,000, disponible de Sigma-Aldrich Company Ltd., Gillingham, Reino Unido) se prepararon mediante el siguiente método. Una mezcla de componentes secos se molió en un sistema de homogeneización Microtron (R) MB550 durante 10-15 minutos. Se añadió acetonitrilo como disolvente a la mezcla obtenida. La suspensión líquida o lodo resultante se mezcló durante 15-20 horas con un agitador de laboratorio DLH. El contenido de sólidos de la suspensión fue de 10-15 por ciento en peso. La mezcla resultante se moldeó con un aplicador de película automático Elcometer® SPRL con una cuchilla en un lado de una lámina de aluminio con revestimiento de carbono conductor de 18 micrómetros de espesor (disponible en InteliCoat®, South Hadley, Massachusetts) como colector de corriente y sustrato. El revestimiento se secó en condiciones ambientales durante 20 horas y luego se secó al vacío a 50°C durante cinco horas.

60 La capa activa del cátodo seco resultante tenía un espesor de aproximadamente 13 micrómetros con una carga de la composición del cátodo de 1.13 mg/cm<sup>2</sup>. La densidad volumétrica del revestimiento electroactivo era aproximadamente 870 mg/cm<sup>3</sup>. La porosidad de la capa activa del cátodo fue del 56%.

#### Ejemplo 2

65 La suspensión del Ejemplo 1 se moldeó mediante un aplicador automático de película Elcometer® SPRL con un lado de una hoja de aluminio con recubrimiento de carbono conductor de 18 micrómetros de grosor (disponible en InteliCoat®, South Hadley, Massachusetts) como colector de corriente y sustrato. El hueco de la cuchilla de raspado era diferente del

utilizado en el Ejemplo 1. El revestimiento se secó en condiciones ambientales durante 20 horas y luego se secó al vacío a 50°C durante cinco horas.

5 La capa activa del cátodo seco resultante tenía un espesor de aproximadamente 21 micrómetros con una carga de la composición del cátodo de 1.35 mg/cm<sup>2</sup>. La densidad volumétrica del revestimiento electroactivo era aproximadamente 636 mg/cm<sup>3</sup>. La porosidad de la capa activa del cátodo fue del 65%.

#### Ejemplo 3

10 Se vertió una segunda capa de la suspensión mediante un aplicador de película automático Elcometer® SPRL sobre el cátodo compuesto sólido del Ejemplo 1. El nuevo revestimiento se secó en condiciones ambientales durante 20 horas y luego se secó al vacío a 50°C durante cinco horas.

15 El espesor global resultante de la capa activa del cátodo seco fue de 25 micrómetros con una carga de la composición del cátodo de 2.23 mg/cm<sup>2</sup>. La densidad volumétrica de dos capas del revestimiento electroactivo fue de aproximadamente 890 mg/cm<sup>3</sup>. La porosidad de la capa activa del cátodo fue del 55%.

#### Ejemplo 4

20 Una segunda capa de la suspensión se vertió por un aplicador automático de película Elcometer® SPRL sobre el cátodo compuesto sólido del Ejemplo 2. El nuevo revestimiento se secó en condiciones ambientales durante 20 horas y luego se secó al vacío a 50°C por cinco horas.

25 El grosor total resultante de la capa activa del cátodo seco fue de 34 micrómetros con una carga de la composición del cátodo de 2.81 mg/cm<sup>2</sup>. La densidad volumétrica de dos capas del revestimiento electroactivo fue de aproximadamente 819 mg/cm<sup>3</sup>. La porosidad de la capa activa del cátodo fue del 56%.

#### Ejemplo 5

30 Una tercera capa de la suspensión se vertió por un aplicador automático de película Elcometer® SPRL sobre el cátodo compuesto sólido del Ejemplo 3. El nuevo revestimiento se secó en condiciones ambientales durante 20 horas y luego se secó al vacío a 50°C por cinco horas.

35 El grosor global resultante de la capa activa de cátodo seco fue de 33 micrómetros con una carga de la composición de cátodo de 3.31 mg/cm<sup>2</sup>. La densidad volumétrica de tres capas del revestimiento electroactivo era de aproximadamente 1000 mg/cm<sup>3</sup>. La porosidad de la capa activa del cátodo fue del 49%.

#### Ejemplo 6

40 Una tercera capa de la suspensión se vertió mediante un aplicador automático de película Elcometer® SPRL sobre el cátodo compuesto sólido del Ejemplo 4. El nuevo revestimiento se secó en condiciones ambientales durante 20 horas y luego se secó al vacío a 50°C por cinco horas.

45 El grosor total resultante de la capa activa de cátodo seco fue de 53 micrómetros con una carga de la composición de cátodo de 4,56 mg/cm<sup>2</sup>. La densidad volumétrica de tres capas del revestimiento electroactivo era de aproximadamente 868 mg/cm<sup>3</sup>. La porosidad de la capa activa del cátodo fue del 53%.

#### Ejemplo 7

50 Una cuarta capa de la suspensión se vertió mediante un aplicador automático de película Elcometer® SPRL sobre el cátodo compuesto sólido del Ejemplo 5. El nuevo revestimiento se secó en condiciones ambientales durante 20 horas y luego se secó al vacío a 50°C por cinco horas.

55 El grosor total resultante de la capa activa de cátodo seco fue de 37 micrómetros con una carga de la composición de cátodo de 3.33 mg/cm<sup>2</sup>. La densidad volumétrica de cuatro capas del revestimiento electroactivo era de aproximadamente 899 mg/cm<sup>3</sup>. La porosidad de la capa activa del cátodo fue del 50%.

#### Ejemplo 8

60 Los cátodos compuestos sólidos de una capa se prepararon mediante deposiciones de la suspensión mediante un aplicador automático de película Elcometer® SPRL con secado final (como en el Ejemplo 2). La capa activa del cátodo seco resultante tenía un espesor de aproximadamente 21 micrómetros con una carga de la composición del cátodo de 1.35 mg/cm<sup>2</sup>. La densidad volumétrica del revestimiento electroactivo era aproximadamente 636 mg/cm<sup>3</sup>. La porosidad de la capa activa del cátodo fue del 65%.

65

Los cátodos compuestos sólidos de una capa así obtenidos se sometieron a una presión de 600 kg/cm<sup>2</sup>. El espesor total resultante de la capa activa del cátodo seco después del prensado fue de 15 micrómetros. La densidad volumétrica del recubrimiento electroactivo después del prensado fue de aproximadamente 1470 mg/cm<sup>3</sup>. La porosidad de la capa activa del cátodo prensado fue del 24%.

5

Ejemplo 9

Se prepararon cátodos compuestos sólidos de dos capas mediante deposiciones consecutivas de dos capas de la suspensión mediante un aplicador de película automático Elcometer® SPRL con secado intermedio y final (como en los Ejemplos 1 y 3). El grosor global resultante de la capa activa de cátodo seco fue de 25 micrómetros con una carga de la composición de cátodo de 2.23 mg/cm<sup>2</sup>. La densidad volumétrica de dos capas del revestimiento electroactivo fue de aproximadamente 890 mg/cm<sup>3</sup>. La porosidad de la capa activa del cátodo fue del 55%.

10

Los cátodos compuestos sólidos de dos capas así obtenidos se sometieron a una presión de 600 kg/cm<sup>2</sup>. El espesor total resultante de la capa activa del cátodo seco después del prensado fue de 17 micrómetros. La densidad volumétrica del recubrimiento electroactivo después del prensado fue de aproximadamente 794 mg/cm<sup>3</sup>. La porosidad de la capa activa del cátodo prensado fue del 59%.

15

Ejemplo 10

Los cátodos compuestos sólidos obtenidos después del prensado del Ejemplo 8 se utilizaron para formar células productoras de corriente eléctrica en un formato de laboratorio de aproximadamente 12 cm<sup>2</sup> de área. El electrolito era una solución 1M de trifluorometanosulfonato de litio (disponible en Sigma-Aldrich Company Ltd., Poole Dorset, Reino Unido) en sulfolano. El separador poroso utilizado fue Celgard® 25005, una marca comercial registrada de Celgard Inc., disponible en Celgard K.K., Tokio, Japón, y también disponible en Celgard Inc. South Lakes, Carolina del Norte, EE. UU. El ánodo era una hoja de litio de aproximadamente 50 micrómetros de espesor. Estos componentes se combinaron en una estructura estratificada de cátodo/separador/ánodo compuesto sólido con electrolito líquido que llena las áreas vacías del separador y el cátodo compuesto sólido para formar células de laboratorio de aproximadamente 12 cm<sup>2</sup> de área. El ciclo de carga de descarga en estas células se realizó a 3.6 mA o 0,3 mA/cm<sup>2</sup> con corte de descarga a un voltaje de 1.5 V y corte de carga a 2.8 V.

20

25

30

Las capacidades específicas y las capacidades volumétricas del material electroactivo en las celdas de laboratorio en los ciclos de descarga 1º, 5º y 10º se muestran a continuación:

Número de ciclo	Capacidad específica, mAh/g	Capacidad Volumétrica, mAh/cm <sup>3</sup>
1	740	471
5	685	436
10	650	413

35

Ejemplo 11

Los cátodos compuestos sólidos obtenidos después del prensado del Ejemplo 9 se utilizaron para formar células productoras de corriente eléctrica en un formato de laboratorio de aproximadamente 12 cm<sup>2</sup> de área. El electrolito era una solución 1M de trifluorometanosulfonato de litio (disponible en Sigma-Aldrich Company Ltd., Poole Dorset, Reino Unido) en sulfolano. El separador poroso utilizado fue Celgard® 2500, una marca comercial registrada de Celgard Inc., disponible en Celgard K.K., Tokio, Japón, y también disponible en Celgard Inc. South Lakes, Carolina del Norte, EE. UU. El ánodo era una hoja de litio de aproximadamente 50 micrómetros de espesor. Estos componentes se combinaron en una estructura estratificada de cátodo/separador/ánodo compuesto sólido con electrolito líquido que llena las áreas vacías del separador y el cátodo compuesto sólido para formar celdas de laboratorio de aproximadamente 12 cm<sup>2</sup> de área. El ciclo de carga de descarga en estas células se realizó a 3.6 mA o 0.3 mA/cm<sup>2</sup> con corte de descarga a un voltaje de 1.5 V y corte de carga a 2.8 V.

40

45

Las capacidades específicas de las capacidades volumétricas del material electroactivo en las celdas de laboratorio en los ciclos de descarga 1º, 5º y 10º se muestran a continuación:

50

Número de ciclo	Capacidad específica, mAh/g	Capacidad Volumétrica, mAh/cm <sup>3</sup>
1	860	765
5	835	743
10	820	730

Ejemplo 12

5 Una capa activa de cátodo con una composición en peso de 80% de dióxido de manganeso electrolítico, 10% de negro de carbono conductor (Ketjenblack® EC-600JD, disponible de Akzo Nobel Polymer Chemicals BV, Países Bajos) y 10% de KYNAR FLEX® 2801 era preparado por el siguiente método. Una mezcla de componentes secos se molió en un sistema de homogeneización Microtron® MB550 durante 10-15 minutos. Se añadió acetona como disolvente a la mezcla así obtenida. La suspensión líquida o lodo resultante se mezcló durante 15-20 horas con un agitador de laboratorio DLH. El contenido de sólidos de la suspensión fue de 20-25 por ciento en peso. La mezcla resultante se vertió con un aplicador de película automático Elcometer® SPRL con una cuchilla en un lado de una lámina de aluminio con revestimiento de carbono conductor de 18 micrómetros de espesor (disponible en IntelliCoat®, South Hadley, Massachusetts) como colector de corriente y sustrato. El revestimiento se secó en condiciones ambientales durante 20 horas y luego se secó al vacío a 50°C por cinco horas.

15 La capa activa del cátodo seco resultante tenía un espesor de aproximadamente 17 micrómetros con una carga de la composición del cátodo de 3.5 mg/cm<sup>2</sup>. La densidad volumétrica del recubrimiento electroactivo era aproximadamente 2059 mg/cm<sup>3</sup>. La porosidad de la capa activa del cátodo fue del 54%.

#### Ejemplo 13

20 Una segunda capa de la suspensión se vertió mediante un aplicador de película automático Elcometer® SPRL sobre el cátodo compuesto sólido del Ejemplo 12. El nuevo revestimiento se secó en condiciones ambientales durante 20 horas y luego se secó al vacío a 50°C por cinco horas.

25 El grosor global resultante de la capa activa de cátodo seco fue de 24 micrómetros con una carga de la composición de cátodo de 5.47 mg/cm<sup>2</sup>. La densidad volumétrica de dos capas del recubrimiento electroactivo fue de aproximadamente 2378 mg/cm<sup>3</sup>. La porosidad de la capa activa del cátodo fue del 46.5%.

#### Ejemplo 14

30 Se preparó una capa activa de ánodo con una composición en peso de 85% de grafito natural, 5% de negro de carbono conductor (Ketjenblack® EC-600JD, disponible en Akzo Nobel Polymer Chemicals BV, Países Bajos) y 10% de KYNAR FLEX® 2801 por el siguiente método. Una mezcla de componentes secos se molió en un sistema de homogeneización Microtron (R) MB550 durante 10-15 minutos. Se añadió acetona como disolvente a la mezcla así obtenida. La suspensión líquida o lodo resultante se mezcló durante 15-20 horas con un agitador de laboratorio DLH. El contenido de sólidos de la suspensión fue de 20-25 por ciento en peso. La mezcla resultante se moldeó mediante un aplicador firme automático Elcometer® SPRL con una cuchilla de raspado en un lado de una lámina de cobre de 15 micrómetros de espesor como colector de corriente y sustrato. El revestimiento se secó en condiciones ambientales durante 20 horas y luego se secó al vacío a 50°C por cinco horas.

40 La capa activa de cátodo seco resultante tenía un espesor de aproximadamente 17 micrómetros con una carga de la composición de cátodo de 1.3 mg/cm<sup>2</sup>. La densidad volumétrica del recubrimiento electroactivo era de aproximadamente 867 mg/cm<sup>3</sup>. La porosidad de la capa activa del ánodo fue del 59%.

#### Ejemplo 15

45 Se vertió una segunda capa de la suspensión mediante un aplicador automático de película Elcometer® SPRL sobre el ánodo compuesto sólido del Ejemplo 14. El nuevo revestimiento se secó en condiciones ambientales durante 20 horas y luego se secó al vacío a 50°C por cinco horas.

50 El grosor global resultante de la capa activa de ánodo seco fue de 23 micrómetros con una carga de la composición anódica de 2.38 mg/cm<sup>2</sup>. La densidad volumétrica de dos capas del revestimiento electroactivo fue de aproximadamente 1035 mg/cm<sup>3</sup>. La porosidad de la capa activa del cátodo fue del 51%.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una estructura de electrodo para una celda de azufre litio seleccionada de Li-SO<sub>2</sub>, LiSOCl<sub>2</sub> o Li-S, la estructura de electrodo comprende al menos un colector de corriente y una composición de electrodo dispuesta en el colector de corriente, y la estructura de electrodo se configura como un cátodo en el que
- 10 a) dicha composición de electrodo incluye un material electroquímicamente activo y un material conductor de electrones, en el que el material electroquímicamente activo se selecciona de azufre, compuestos orgánicos e inorgánicos basados en azufre, sulfuros y mezclas de los mismos;
- 15 b) dicha composición de electrodo se proporciona en el colector de corriente en capas y tiene una superficie interna próxima al colector de corriente y una superficie exterior distal del colector de corriente; y
- 20 c) dicha composición de electrodo tiene una porosidad no uniforme que disminuye en una dirección desde la superficie interior hacia la superficie exterior en el que la reducción en porosidad se alcanza mediante deposición de capas sucesivas de la composición de electrodos en el colector de corriente con reducción de porosidades individuales, formando de esta manera un gradiente de porosidad gradual.
- 25 2. Una estructura de electrodo como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el material electroquímicamente activo es azufre.
3. Una estructura de electrodo como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, en el que la composición de electrodo incluye además un aglutinante.
- 30 4. Una estructura de electrodo como se reivindica en la reivindicación 3, en la que el material electroquímicamente activo comprende del 5 al 95% en peso de la composición del electrodo.
5. Una estructura de electrodo como se reivindica en la reivindicación 4, en la que el material electroquímicamente activo comprende por lo menos 70% en peso de la composición del electrodo.
- 35 6. Una estructura de electrodo como se reivindica en la reivindicación 1, en la que el material conductor de electrones comprende hasta 70% en peso de la composición de electrodo.
7. Una estructura de electrodo como se reivindica en la reivindicación 6 o cualquier reivindicación que dependa de la misma, en la que el material conductor de electrones se selecciona de una lista que comprende: polímeros conductores, fibras de carbono, timbres metálicos, polvos de carbono, polvos de metal, hojuelas de carbono y hojuelas de metal.
- 40 8. Una estructura de electrodo como se reivindica en la reivindicación 7, en la que el polvo de carbono se selecciona de una lista que comprende: hollín y negro de carbono.
- 45 9. Una estructura de electrodo como se reivindica en la reivindicación 3 o cualquier reivindicación que dependa de la misma, en el que el aglutinante se selecciona de una lista de polímeros que comprende: óxidos de polietileno, óxidos de polipropileno, poliacrilonitrilos, polisiloxanos, poliimididas, polifosfazenos, poliéteres, poliimididas sulfonadas, polímeros perfluorados, polidivinil polietilenglicoles, diacrilatos de polietilenglicol, dimetacrilatos de polietilenglicol, poliarilsulfonas, mezclas y derivados de dichos polímeros, y copolímeros que incluyen unidades repetitivas de dichos polímeros.
- 50 10. Una estructura de electrodo como se reivindica en la reivindicación 3 o cualquier reivindicación que dependa de ella, en el que el aglutinante comprende 0.5 a 30% en peso de la composición del electrodo.
- 55 11. Una estructura de electrodo como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la capa o cada capa tiene un espesor de 0.1 a 10 µm.
12. Una estructura de electrodo como se reivindica en la reivindicación 11 o cualquier reivindicación que dependa de ella, en el que la composición del electrodo se presenta como hasta 10 capas.
- 60 13. Una estructura de electrodo como se reivindica en la reivindicación 12 o cualquier reivindicación que dependa de ella, cuando las capas tienen un total espesor de 1 a 100 µm.
14. Una estructura de electrodo como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, de 5 a 85%.
- 65 15. Un método para producir una estructura de electrodo para una fuente química de energía eléctrica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, el método comprende las etapas de:
- a) proporcionar un colector de corriente;

- b) revestir una capa o una pluralidad de capas sucesivas de una composición de electrodo en el colector de corriente para producir un recubrimiento que tiene una superficie interna próxima al colector de corriente y una superficie exterior distal del colector de corriente;
- 5 c) usar un proceso de recubrimiento o post-tratar el revestimiento de modo que el recubrimiento tenga una porosidad no uniforme que disminuya en una dirección desde la superficie interior hacia la superficie exterior.
16. Un método de acuerdo con la reivindicación 15, en el que la composición del electrodo se aplica como una suspensión.
- 10 17. Un método de acuerdo con la reivindicación 15, en el que la suspensión se prepara moliendo y homogeneizando la composición del electrodo y agregando un solvente.
18. Un método de acuerdo con la reivindicación 17, en el que la suspensión comprende de 5 a 50% en peso de sólidos, siendo el resto el disolvente.
- 15 19. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, en el que, se aplica un primer recubrimiento de suspensión sencillo al colector de corriente y se deja secar.
- 20 20. Un método de acuerdo con la reivindicación 19, en el que revestimientos adicionales de suspensión se aplican después que se ha dejado secar el primer revestimiento.
21. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 20, en el que la capa o cada capa se comprime o calandra después de aplicación al colector de corriente.
- 25 22. Un método de acuerdo con la reivindicación 21 o cualquier reivindicación que dependa de él, en el que los revestimientos sucesivos se aplican con diferentes composiciones de suspensión.
23. Un método de acuerdo con la reivindicación 22, en el que las composiciones de suspensión tienen diferentes relaciones de sólidos a solventes.
- 30 24. Un método de acuerdo con la reivindicación 20 o cualquier reivindicación que dependa de ella, en el que los recubrimientos sucesivos se dejan secar bajo diferentes temperaturas o condiciones de presión.
25. Un método de acuerdo con la reivindicación 20 o cualquier reivindicación que dependa de ella, en el que los revestimientos sucesivos se comprimen o calandran bajo diferentes condiciones.
- 35 26. Una batería que incluye al menos una estructura de electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 o fabricada mediante el método de una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 25.
- 40 27. Una batería como se reivindica en la reivindicación 26, en el que la batería tiene una tensión de funcionamiento de 1.2 a 4.1V.

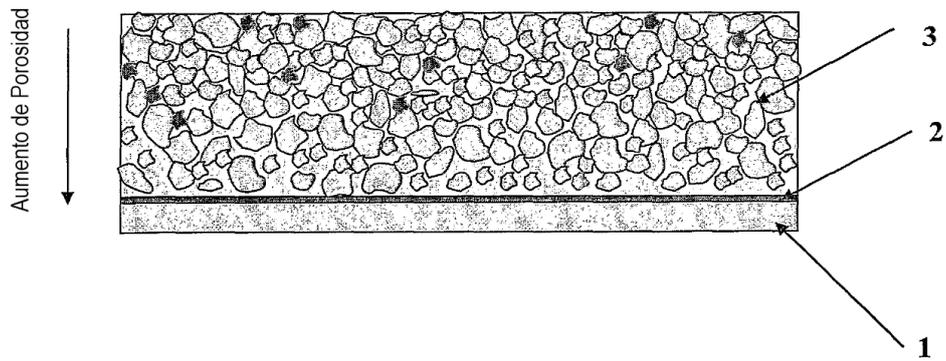


Figura 1. Diagrama esquemático del electrodo con el gradiente de porosidad continua.

- 1 – Hoja de metal
- 2 – Capa de carbono conductor
- 3 – Composición activa de electrodos

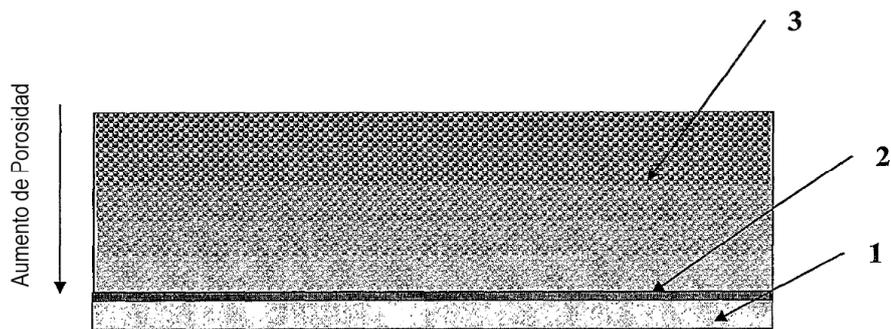


Figura 2. Diagrama esquemático del electrodo con el cambio de porosidad capa a capa.

- 1 – Hoja de metal
- 2 – Capa de carbono conductor
- 3 – Composición activa de electrodos