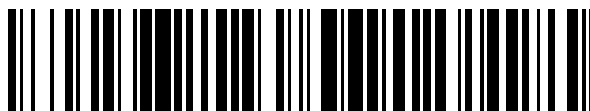


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 931**

51 Int. Cl.:  
**H01M 4/48** (2010.01)  
**H01M 10/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08162358 .9**  
96 Fecha de presentación: **14.08.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2034543**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.03.2009**

54 Título: **GENERADOR ELECTROQUÍMICO DE LITIO QUE FUNCIONA CON UN ELECTROLITO ACUOSO.**

30 Prioridad:  
**24.08.2007 FR 0757169**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.02.2012**

73 Titular/es:  
**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES  
BÂTIMENT D "LE PONANT" 25, RUE LEBLANC  
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:  
**MARTINET, Sébastien y  
LIGNIER, Hélène**

74 Agente: **Linage González, Rafael**

**ES 2 373 931 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**

Generador electroquímico de litio que funciona con un electrolito acuoso

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a un generador electroquímico de litio, que contiene un electrolito acuoso a base de iones de litio.

10 Los generadores de la invención permiten liberarse, de esta manera, de las severas restricciones relacionadas con la utilización de electrolitos orgánicos, así como aportar un aumento considerable en las prestaciones de potencia.

Estos generadores encuentran su aplicación en numerosos campos, particularmente en la alimentación de los sistemas integrados de poco espesor, como las tarjetas de crédito, las etiquetas inteligentes, en la alimentación de 15 teléfonos móviles o incluso en la alimentación de vehículos eléctricos.

**Estado de la técnica anterior**

20 Los generadores electroquímicos de litio funcionan en base al principio de inserción/extracción (o intercalación/desintercalación) simultánea de litio en el interior de los electrodos positivo y negativo.

Concretamente, la reacción electroquímica que origina la producción de corriente, da lugar a la transferencia, mediante un electrolito conductor de iones de litio, de los cationes de litio procedentes del electrodo negativo que vienen a intercalarse en la red aceptora del electrodo positivo, transitando los iones de litio por un electrolito 25 conductor de iones de litio.

En general, el electrodo negativo es a base de un material carbonoso, como el grafito, y es donde tiene lugar una reacción de intercalado del litio, en los procesos de carga.

30 En cuanto al electrodo positivo, es a base de un óxido de metal de transición litiado (pudiendo ser por ejemplo, el metal, cobalto, níquel, manganeso) y es donde tiene lugar una reacción de desintercalación del litio, en los procesos de carga.

35 Un separador garantiza la separación física entre el electrodo negativo y el electrodo positivo. Normalmente contiene una película microporosa, por ejemplo, de poliolefina como el polietileno, o el polipropileno, de un espesor que puede variar de 20 a 25 µm, estando dicha película microporosa impregnada con un electrolito líquido.

40 El electrolito líquido debe garantizar la conducción de los iones de litio del electrodo positivo hacia el electrodo negativo durante el proceso de carga y viceversa durante el proceso de descarga (es decir, en los procesos de funcionamiento). Este electrolito se presenta normalmente en forma de sal de litio disuelta en un disolvente orgánico, generalmente de la familia de los carbonatos.

45 Este tipo de electrolito presenta una fuerte sensibilidad al agua. Los acumuladores que los contienen deben por lo tanto, ensamblarse en condiciones extremas, con un severo control de la humedad ambiente, operándose normalmente dicho control en salas blancas.

50 Es más, los electrolitos a base de disolvente orgánico, presentan una conductividad muy limitada (del orden de  $10^{-2}$  S/cm) y por ello es preciso utilizar como soporte, películas microporosas muy finas, para limitar la resistencia electrolítica del acumulador, la cual es proporcional al producto del espesor de la película y de la inversa de la conductividad.

De esta manera, los acumuladores de litio que funcionan con un electrolito a base de disolvente orgánico presentan rendimientos de potencia relativamente limitados.

55 Para contrarrestar los inconvenientes vinculados con la utilización de un electrolito a base de disolvente orgánico, ciertos autores han pensado en sustituir el disolvente orgánico por agua. Las realizaciones aplicadas han preconizado la utilización de soluciones acuosas que presentan un pH que varía de 6 a 10. Se ha constatado en realizaciones de la técnica anterior los siguientes inconvenientes:

60 - un desprendimiento de hidrógeno demasiado importante para estos valores de pH;

- la utilización indispensable de electrodos negativos con fuerte potencial, y en consecuencia, generándose una tensión reducida a la salida de la celda.

65 En el Journal of Power Sources, vol. 74 (1998), págs. 198-201, se describe una batería secundaria de iones de litio que contiene, en calidad de ánodos, ánodos de  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$  ó  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ , en calidad de cátodos, cátodos de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

un electrolito acuoso que contiene 6 M de  $\text{LiNO}_3$  y 0,0015 M de  $\text{OH}^-$ .

Existe por lo tanto una verdadera necesidad de generadores electroquímicos de litio que funcionen con electrolitos acuoso, en los que el riesgo vinculado con un desprendimiento importante de hidrógeno esté limitado y en el que sea posible utilizar electrodos negativos con un potencial más reducido que los generadores utilizados normalmente, de manera que se aumente la tensión generada a la salida de la celda.

### Exposición de la invención

De esta manera, la invención se refiere a un generador electroquímico de litio, de acuerdo con la reivindicación 1.

Se especifica, que tanto en lo anteriormente mencionado como en lo sucesivo, los potenciales se expresan con respecto al par de referencia  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Este par presenta un potencial de oxidación-reducción de -3,02 V con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

Antes de entrar con más detalle en la descripción, se proponen las siguientes definiciones.

Por electrodo positivo, se entiende el electrodo que capta electrones y genera cationes (en el presente documento, cationes  $\text{Li}^+$ ), cuando el generador está en régimen de descarga.

Por electrodo negativo, se entiende el electrodo que genera electrones y capta cationes (en el presente documento, cationes  $\text{Li}^+$ ), cuando el generador está en régimen de descarga.

Por potencial de intercalación del litio, se entiende el potencial termodinámico de equilibrio de un material (en el presente documento, el material constituyente del electrodo negativo o positivo), cuando dicho material está litiado al 50%. Este valor se determina a partir de una curva de referencia que representa el valor de potencial V (expresado en voltios) en función de x (representando x la tasa de intercalación del litio en el material), el potencial de intercalación corresponde al valor del potencial en la curva para  $x=50\%$ . En la figura 1 se representa una curva de este tipo, en la que el símbolo  $P_i$  simboliza el potencial de intercalación.

El pH normalmente se mide con un pH-metro calibrado con soluciones tampón comerciales.

Los inventores, jugando a la vez con el pH del electrolito y la naturaleza de los electrodos, han obtenido de esta manera generadores que presentan las siguientes ventajas:

- un reducido desprendimiento de hidrógeno durante su funcionamiento, lo que limita los riesgos inherentes de explosión de los generadores en los que el desprendimiento de hidrógeno es más importante;

- proporcionar a la salida de cada celda una tensión más importante (siento ésta, como mínimo, de 1,2 V) que se genera mediante la utilización simultánea de electrodos positivos que presentan un importante potencial de intercalación del litio y electrodos negativos que presentan un potencial de intercalación del litio más reducido.

De acuerdo con la invención, el electrodo positivo, contiene, un material seleccionado de entre los óxidos de litio con estructura de olivino, cuya fórmula general es  $\text{LiMPO}_4$ , donde M se selecciona de entre Fe, Mn, Ni y Co y las mezclas de estos.

En particular, el electrodo positivo puede contener  $\text{LiFePO}_4$ , siendo el potencial de intercalación del litio, en este caso concreto, del orden de 3,45 V. Una parte de los átomos de hierro puede sustituirse por un elemento M' seleccionado de entre los metales de transición, como Mn, Ni, Co, en cuyo caso el electrodo positivo contendrá un material de tipo  $\text{LiFeM}'\text{PO}_4$ .

De acuerdo con la invención, el electrodo negativo contiene, un material seleccionado de entre los titanatos de litio, el óxido de titanio  $\text{TiO}_2$  y las mezclas de éstos.

En particular, el electrodo negativo puede contener  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , siendo el potencial de intercalación del litio de este material, en este caso concreto, del orden de 1,55 V.

Además de los materiales constituyentes de los electrodos positivos y negativos mencionados anteriormente, los electrodos también pueden contener negro de carbón, fibras y aglutinantes (polímeros celulósicos, elastómeros).

Los electrodos positivos y negativos también pueden contener un colector de corriente, por ejemplo, de níquel, que normalmente se presenta en forma de una hoja sobre la que se deposita el electrodo.

De esta manera, los generadores electroquímicos, de acuerdo con la invención, pueden ser generadores que contengan, en cada celda:

- un electrodo positivo que contenga  $\text{LiFePO}_4$  y un electrodo negativo que contenga  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , generando de esta manera a la salida de la celda una tensión de 1,9 V; o

5 - un electrodo positivo que contenga  $\text{LiFePO}_4$  y un electrodo negativo que contenga  $\text{TiO}_2$ , generando de esta manera a la salida de la celda una tensión de 1,85 V.

De acuerdo con la invención, el electrolito presenta un pH de al menos 14, preferentemente superior a 15, resultando dicho electrolito de la disolución de una sal de litio, como el LiOH en agua.

10 Además de la disolución de una sal de litio, ventajosamente el electrolito también puede resultar de la disolución de una base fuerte, como el NaOH y/o KOH, de esta forma el electrolito contiene además, una solución de sosa y/o potasa. De esta manera, con la adición de este tipo de bases fuertes, es más fácil alcanzar valores de pH al menos iguales a 14, preferentemente superiores a 15.

15 Al trabajar con este tipo de valores de pH, el potencial de desprendimiento de hidrógeno (evaluado en 2,214 V para un valor del pH de 14) disminuye, de forma sustancial, con respecto a las realizaciones de la técnica anterior que funcionan con un pH que varía de 6 a 10 (llevando los valores del potencial de desprendimiento de hidrógeno a los respectivos valores de 2,686 V y 2,55 V). De esta manera, al ser mínimo el desprendimiento de hidrógeno, se disminuye de forma considerable los riesgos inherentes del desprendimiento de este gas.

20 Gracias también a la disminución del potencial de desprendimiento de hidrógeno, es posible utilizar electrodos negativos que presentan un potencial de intercalación inferior a los de la técnica anterior, y generar de esta manera, una tensión más importante a la salida de la celda.

25 El electrolito líquido ventajosamente se soporta en una película polimérica, en particular, una película de poliolefina, como el polietileno y el polipropileno.

Los generadores electroquímicos de litio de la invención normalmente pueden prepararse mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

30 - una etapa de realización de un apilamiento que contiene respectivamente un electrodo positivo, un separador y un electrodo negativo, respondiendo el electrodo positivo y el electrodo negativo a las definiciones proporcionadas anteriormente;

35 - una etapa de impregnación de dicho separador en un electrolito líquido, como el definido anteriormente.

A continuación se describirá la invención con respecto al siguiente ejemplo, que se proporciona a modo ilustrativo y no limitativo.

#### 40 **Breve descripción de la figura**

La figura 1 ilustra una curva tipo que representa el potencial V (en V) de un material en función de la tasa de intercalación x del litio (en %) en dicho material, en la que el punto  $P_i$  representa el potencial de intercalación del litio en dicho material (para  $x = 50\%$ ).

45 La figura 2 ilustra las curvas de carga a corriente constante (1 mA) de los dos primeros ciclos del acumulador preparado de acuerdo con el ejemplo que se presenta a continuación.

#### 50 **Exposición detallada de modos de realización particulares**

##### EJEMPLO

Este ejemplo ilustra la preparación de un generador electroquímico de litio que comprende respectivamente:

55 - un electrodo positivo que contiene  $\text{LiFePO}_4$ ;

- un electrodo negativo que contiene  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ;

- un electrolito líquido que consiste en una solución acuosa de LiOH de 4M de concentración.

60 El preparado mencionado anteriormente comprende respectivamente:

a) una etapa de preparación de los electrodos;

65 b) una etapa de preparación del electrolito líquido;

c) una etapa de realización del apilamiento de forma que genere un apilamiento de electrodo positivo-electrolito.-electrodo negativo.

a) Preparación de los electrodos

5 Los reactivos para la preparación de los electrodos son los siguientes:

- un polvo de  $\text{LiFePO}_4$  para el electrodo positivo y un polvo de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  para el electrodo negativo,

10 - un polvo negro de carbón Súper P (comercializado por Timcal),

- fibras (comercializado por Toho Tenax GmbH),

15 - una solución de CMC (carboximetilcelulosa) al 2% (comercializado por Aldrich),

- una solución de NBR (caucho nitrilo-butadieno) al 41% (comercializado por PolymerLatex GmbH);

estando dichos reactivos presentes respectivamente en las siguientes proporciones másicas: 92%, 2%, 2%, 2% y 2%.

20 Ya sea para el electrodo positivo o para el electrodo negativo, el protocolo es el siguiente:

- se pesan los polvos y las fibras y se mezcla el conjunto con una espátula;

25 - se pesa y se añade la solución de CMC al 2%, se mezcla con la espátula y se agita con el dispensador durante un tiempo de aproximadamente 20 a 30 minutos;

- se pesa y se añade la solución de NBR al 41% y se agita con el dispensador durante un tiempo de 1 a 2 minutos;

30 - se unta la mezcla resultante en una hoja microperforada de níquel.

b) Preparación del electrolito

La solución preparada es una solución de 4M de hidróxido de litio.

35 Para ello, se disuelven 167,84 g de LiOH en 1l de agua destilada en un matraz, facilitando la disolución con una agitación magnética.

El pH de la solución es superior a 14.

40

c) Realización del apilamiento

El acumulador se realiza mediante el apilamiento del electrodo positivo, un separador y el electrodo negativo, siendo el separador Viledon® (comercializado por Freudenberg) a base de fibras de polipropileno.

45

A continuación, el conjunto resultante, se impregna al vacío, con el electrolito preparado anteriormente.

El acumulador se somete a un ensayo eléctrico en un banco de ciclaje del tipo Arbin

50 Las curvas de carga a corriente constante (1 mA) de los dos primeros ciclos del acumulador se representan en la figura 2, siendo la tensión de parada de 2,4 V.

Al cabo del segundo ciclo, la capacidad cargada es de 5 mAh, lo que corresponde a más del 60% de la capacidad nominal teórica del acumulador.

**REIVINDICACIONES**

1. Generador electroquímico de litio, que comprende al menos una celda que comprende:
- 5 - un electrodo positivo;
- un electrodo negativo; y
- un electrodo que consiste en una solución acuosa de una sal de litio;
- 10 caracterizado porque el electrolito presenta un pH de al menos 14, el electrodo positivo presenta un potencial de intercalación del litio superior a 3,4 V, conteniendo dicho electrodo positivo un material seleccionado de entre los óxidos de litio con estructura de olivino, cuya fórmula general es  $\text{LiMPO}_4$ , donde M se selecciona de entre Fe, Mn, Ni y Co y las mezclas de los mismo y el electrodo negativo presenta un potencial de intercalación del litio inferior a 2,2
- 15 V, conteniendo dicho electrodo negativo un material seleccionado de entre los titanatos de litio, el óxido de titanio  $\text{TiO}_2$  y las mezclas de los mismos.
2. Generador electroquímico, de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el electrodo positivo contiene  $\text{LiFePO}_4$ .
- 20 3. Generador electroquímico, de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el electrodo negativo contiene  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .
4. Generador electroquímico, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene;
- un electrodo positivo que contiene  $\text{LiFePO}_4$  y un electrodo negativo que contiene  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; o
- 25 - un electrodo positivo que contiene  $\text{LiFePO}_4$  y un electrodo negativo que contiene  $\text{TiO}_2$ .
5. Generador electroquímico, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sal de litio es  $\text{LiOH}$ .
- 30 6. Generador electroquímico, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrolito contiene, además, una solución acuosa de sosa y/o potasa.
7. Generador electroquímico, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que una
- 35 película polimérica soporta el electrolito.
8. Generador electroquímico, de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la película polimérica es de poliolefina.

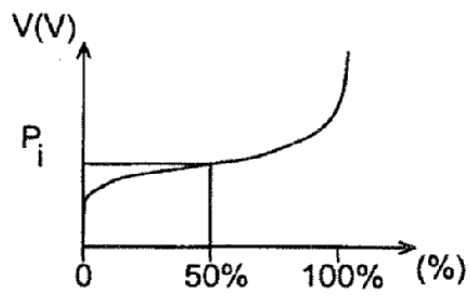


FIG. 1

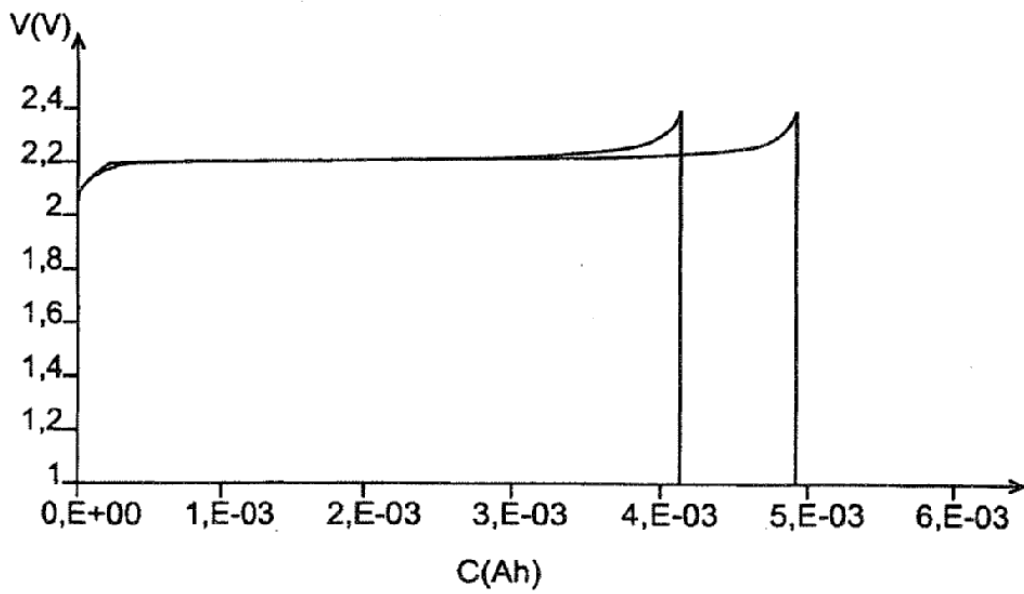


FIG. 2