

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 806**

51 Int. Cl.:

H01M 2/02 (2006.01)

H01M 2/04 (2006.01)

H01M 2/36 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2009 E 09817277 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012 EP 2329546**

54 Título: **Acumulador con electrolito líquido y procedimiento de llenado**

30 Prioridad:

30.09.2008 FR 0805380

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

21.03.2013

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GIROUD, NELLY;
JOST, PIERRE y
ROUAULT, HÉLÈNE**

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 398 806 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

Acumulador con electrolito líquido y procedimiento de llenado.

Dominio técnico de la invención

5 La invención se refiere a un acumulador con electrolito líquido que consta de una caja constituida por una cara superior, una cara inferior y una pared lateral que delimita una cavidad, constando la cara superior de un orificio de inyección de electrolito.

Otro objeto de la invención se refiere a un procedimiento de llenado de un acumulador tal con electrolito líquido.

Estado de la técnica

10 Los acumuladores están constituidos en general por un electrodo positivo, un electrodo negativo y una solución de electrolito. Con el fin de aumentar su rendimiento, los electrodos están ensamblados generalmente con la forma de un cuerpo de electrodos constituido por un apilamiento de electrodos positivos y negativos, estando intercalado un separador entre cada electrodo positivo y negativo. Este cuerpo está dispuesto en el interior de un acumulador e impregnado de una solución de electrolito necesaria en la reacción electroquímica. Una mala impregnación de los constituyentes, es decir una impregnación que no se haya realizado en la totalidad de las superficies de los
15 electrodos y los separadores o de forma no homogénea, puede conllevar una disminución importante de los rendimientos del acumulador de hasta el 50% de su capacidad.

Los documentos GB-A-200731 y US-A-1823448 describen una caja de batería de acumulador que consta de unos medios de drenaje del electrolito que permiten eliminar los sedimentos acumulados en la batería durante el reemplazamiento del electrolito. Los medios de drenaje constan de un orificio lateral de drenaje cuyo borde inferior
20 está en contacto con la cara inferior que constituye el fondo de la batería.

En el caso de un acumulador de litio-ión, la solución de electrolito utilizada es una solución líquida, obtenida mediante la disolución de sal de litio (Li) formando unos iones Li en una mezcla de disolvente orgánico. Ahora bien, los disolventes orgánicos son muy volátiles e inflamables, lo que aumenta los riesgos de fuga de los acumuladores. Recientemente, unos electrolitos nuevos con base de líquido iónico han sido desarrollados para disminuir los riesgos
25 de fuego y de explosión. Sin embargo, estas soluciones de electrolitos iónicos presentan una viscosidad más importante. La impregnación de los electrodos positivos y negativos es entonces más difícil debido a la débil humectabilidad del disolvente iónico.

De forma convencional, los acumuladores de litio-ión que se van a llenar están dispuestos en una cámara de depresión. La caja se llena entonces por inyección de la solución de electrolito líquido a través de un orificio situado
30 sobre la tapadera de la caja del acumulador.

Se han desarrollado igualmente otros procedimientos de llenado para mejorar los rendimientos de los acumuladores. Más concretamente, el documento US-B-6387561 describe un procedimiento de llenado de una estructura de batería secundaria de litio con una solución de electrolito no acuosa. El cuerpo de electrodos está formado por enrollamiento alrededor de un núcleo central, de electrodos positivos y de electrodos negativos, aislados por un
35 separador. El procedimiento conlleva la inyección de una cantidad predeterminada de una solución de electrolito orgánico en el interior de la caja por medio de un agujero, que atraviesa el núcleo central, a fin de sumergir el cuerpo de electrodos. Después, se extrae la solución de electrolito en exceso. La solución de electrolito se inyecta y extrae por medio de una aguja. En el caso de una batería de gran dimensión, este procedimiento necesita unas cantidades importantes de solución de electrolito. Además, en el caso de solución de electrolito iónica con una débil
40 humectabilidad, la puesta en contacto de la solución de electrolito con las capas de electrodos no es suficiente para impregnar éstas últimas.

Del mismo modo, el documento US-A-5849431 divulga un procedimiento de llenado de una batería secundaria con litio con una solución de electrolito no acuosa. La batería está unida a un depósito externo que contiene la solución de electrolito no acuosa y a una bomba de vacío. El procedimiento conlleva la puesta al vacío del interior de la caja
45 y, debido a la diferencia de presión entre el depósito y la caja de la batería, la migración de la solución en la caja. Esta operación se realiza en varias recogidas para llenar la caja. Estas operaciones sucesivas aumentan el riesgo de fugas de la solución durante su transferencia del depósito hacia el interior de la caja e igualmente durante la puesta al vacío del interior de la caja de la batería, más concretamente, para unas soluciones de electrolito orgánico muy volátiles e inflamables. Este procedimiento de llenado consume en exceso igualmente la solución de electrolito.

50 Objeto de la invención

La invención tiene como objetivo proponer un acumulador con electrolito líquido así como un procedimiento de llenado de un acumulador tal con una solución de electrolito líquido resolviendo los inconvenientes del estado anterior de la técnica.

En particular, la invención tiene como objetivo proponer un acumulador con electrolito líquido y su procedimiento de

llenado, adaptados a los acumuladores de gran dimensión y a todo tipo de solución de electrólito líquido, especialmente a las soluciones iónicas. La invención tiene como objetivo igualmente un procedimiento simple, fácil de aplicar, poco costoso, presentando pocos riesgos de fuga y mejorando los rendimientos energéticos de la masa y el volumen de los acumuladores.

5 Según la invención, este objetivo se alcanza por un acumulador con electrólito líquido según las reivindicaciones indexadas.

Más concretamente, este objetivo se alcanza por el hecho de que un orificio lateral se forma en una zona inferior de la pared lateral de la caja y por el hecho de que una zona de depósito está delimitada por la cara inferior, la pared lateral y un plano (A) paralelo a la cara inferior y que pasa por el borde inferior del orificio lateral. Además, una cavidad delimitada por la cara superior, la cara inferior y la pared lateral de la caja, contiene un cuerpo de electrodos en el que al menos una parte está situada en dicha zona de depósito.

De forma ventajosa, el acumulador es un acumulador de litio-ión.

La invención se refiere igualmente a un procedimiento de llenado de un acumulador tal con electrólito líquido que consta sucesivamente de:

15 - el cierre, por un opérculo, del orificio de inyección de electrólito,

- el accionamiento de una bomba de vacío unida al orificio lateral hasta que la presión en el interior de la cavidad alcanza un valor predeterminado inferior a la presión atmosférica,

- el cierre del orificio lateral,

20 - una primera inyección de una primera cantidad predeterminada de solución de electrólito líquido a través del opérculo,

- después de una duración predeterminada, la conexión del orificio lateral a la presión atmosférica,

- una segunda inyección de una segunda cantidad de solución de electrólito líquido a través del opérculo, para llenar al menos parcialmente de electrólito líquido la zona de depósito de la caja situada por debajo del orificio lateral y,

- la obturación definitiva del orificio de inyección de electrólito y del orificio lateral.

25 De forma ventajosa, el procedimiento de llenado se utiliza para unos acumuladores de litio-ión.

Descripción resumida de los dibujos

Otras ventajas y características se desprenderán más claramente de la descripción que sigue a los modos particulares de realización de la invención proporcionados a título de ejemplos no limitativos y representados en los dibujos anexos, en los cuales:

30 - La figura 1 representa una vista en perspectiva de un acumulador con electrólito líquido.

- La figura 2 representa, esquemáticamente y en sección transversal, un acumulador con electrólito líquido.

- Las figuras de 3 a 5 representan, en vista desde arriba, un modo de realización particular de un dispositivo de llenado de un acumulador según las figuras 1 y 2, en unas etapas sucesivas de un procedimiento de llenado según la invención.

35 - Las figuras de 6 a 10 representan, esquemáticamente y en sección transversal según el eje BB, las etapas siguientes del procedimiento de llenado.

Descripción de los modos de realización particulares de la invención

Según un modo de realización particular, un acumulador de litio-ión con electrólito líquido, ilustrado a título de ejemplo en las figuras 1 y 2, consta de una caja 1 constituida por una cara superior 3, una cara inferior 4 y una pared lateral 5 que delimita una cavidad 2. La caja 1 es, de forma ventajosa, una caja de gran tamaño, que tiene un volumen de la cavidad 2 superior a 100 cm³. La caja 1 consta de dos orificios, un orificio de inyección de electrólito 6 en la cara superior 3 (encima de las figuras 1 y 2) y un orificio lateral 7 formado en una zona inferior de la pared lateral 5 (por debajo de las figuras 1 y 2). Por zona inferior, se entiende la parte del acumulador situada bajo la línea mediana dividiendo por la mitad la parte alta de la caja 1 de la parte baja de la caja 1.

45 Como se ilustra en la figura 2, la cavidad 2 contiene un cuerpo de electrodos 8 que puede estar, por ejemplo, constituido por un enrollamiento de electrodos alternativamente positivos y negativos, 8a y 8b, aislados unos de otros por un separador 8c. El cuerpo de electrodos 8 está dispuesto cerca de la pared lateral 5 y se apoya en la parte baja sobre la cara inferior 4. El electrodo positivo 8a está, de preferencia, a base de óxido de metal de

transición de litio, soportado por un fleje de aluminio (no representado) y el electrodo negativo 8b está, a base de material carbonado, soportado por un fleje de cobre (no representado). Por ejemplo, los pares de electrodos positivo y negativo, 8a y 8b, utilizados pueden ser $\text{LiNiCoAlO}_2/\text{LiC}_6$, $\text{LiFePO}_4/\text{LiC}_6$ ó $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

El separador 8c puede ser una película microporosa de polietileno o de polipropileno. Durante el funcionamiento de un acumulador de litio-ión, las reacciones electroquímicas responsables de la carga y de la descarga del acumulador, se muestran en el nivel de los electrodos únicamente en presencia de una solución de electrolito líquido. La solución de electrolito líquido es la sede de intercambios iónicos y transporta estos iones a través del separador 8c. El rendimiento del acumulador, más concretamente, la densidad de energía de la masa y del volumen, dependerá por tanto en parte de la calidad de la impregnación del cuerpo de electrodos 8. En efecto, una impregnación parcial tiene como consecuencia limitar los rendimientos en potencia de los acumuladores de litio-ión. La solución de electrolito líquido se obtiene disolviendo un electrolito que forma unos iones de litio, generalmente sal de litio, ya sea en un disolvente orgánico o en un líquido iónico. Con respecto a los disolventes orgánicos, los líquidos iónicos que son unas sales orgánicas presentan la ventaja de ser no inflamables, no volátiles y muy estables. Los solutos iónicos utilizados son, por ejemplo, unas sales de complejo de fluoruro de litio tales como el litio hexafluorofosfato (LiPF_6) o de litio bis(trifluorometano sulfona)imida (LiTFSI), en solución en un líquido iónico compuesto de un catión imidazonium, piperidinio o pirrolidinio. A título de ejemplo, se puede utilizar:

- como catión imidazólico, el 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato o el 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometanosulfonilo)imiduro,

- como catión piperidinio el N,N-propil-metil piperidinio bis(trifluorometano sulfonilo)imiduro ($\text{PP}_{13}\text{TFSI}$) y,

20 - como catión pirrolidinio, el N,N-propil-metil pirrolidinio bis(trifluorometano sulfonilo)imiduro.

La caja 1 consta, en la parte baja de la caja (por debajo de las figuras 1 y 2), de una zona de depósito 9, destinada a recibir una cantidad determinada de solución de electrolito líquido. Esta zona de depósito 9 está delimitada por la cara inferior 4, la pared lateral 5 y un plano A paralelo a la cara inferior 4 y que pasa por el borde inferior del orificio lateral 7. Esta zona de depósito 9 se dimensiona para poder contener entre el 5% y el 25% del volumen total de la caja 1, de preferencia el 10%. El orificio lateral 7 está dispuesto de forma que se ajuste el tamaño de la zona de depósito 9 en función de las dimensiones externas de la caja 1.

Este acumulador con electrolito líquido se llena, de preferencia, de una solución de electrolito líquido según un procedimiento de llenado descrito más abajo, de forma ventajosa, por medio de un dispositivo representado en las figuras de 3 a 10. Según un modo de realización particular, el dispositivo comprende una parte fija 11 y una parte móvil 12, que se deslizan a lo largo de dos correderas 13, de una posición abierta (figura 3) a una posición cerrada (figura 4). En la posición abierta, como se representa en la figura 3, la caja 1 está dispuesta en un primer alojamiento 14, que tiene una forma complementaria en al menos una parte de la caja 1. La parte móvil 12 está acoplada en las dos correderas 13 por dos casquillos guía 15 y se desliza hasta la posición cerrada (figura 4). Un segundo alojamiento 16, situado sobre la parte móvil 12, tiene una forma complementaria en al menos una parte de la caja 1, de manera que una vez que la parte móvil 12 tropiece contra la parte fija 11, la caja 1 se mantendrá en su sitio.

La parte superior de la caja 1 (encima de la figura 6) sobrepasa entonces las dos partes fija y móvil, 11 y 12, unidas. Como se representa en la figura 6, una tapa 17, que tiene una forma complementaria en esta parte superior, puede entonces estar dispuesta sobre la parte superior de la caja 1, de forma que recubra la cara superior 3. Las partes fija y móvil, 11 y 12, y la tapa 17 constituyen, en posición cerrada, un alojamiento de forma complementaria de la caja 1 y lo mantienen fijamente. La tapa 17 consta de un orificio central tapado por un opérculo 18.

En una variante no representada, las partes fija y móvil, 11 y 12, pueden formar con la tapa 17, un conjunto monobloque que se adapta sobre la caja 1.

Como se representa en las figuras 5 y 6, el orificio de inyección de electrolito 6 está posicionado encima del dispositivo (encima de la figura 6), enfrente del opérculo 18. El opérculo 18 es hermético y está realizado, de preferencia, con material deformable, por ejemplo con silicona. Una primera junta de estanqueidad 19 está dispuesta entre la tapa 17 y la cara superior 3. El opérculo 18 asociado a la primera junta de estanqueidad 19 permite cerrar el orificio de inyección de electrolito 6 de forma estanca. Una aguja 27 puede, sin embargo, penetrar en la cavidad 2 de la caja 1 a través del opérculo 18 y el orificio de inyección de electrolito 6 (figura 7).

50 El orificio lateral 7 está dispuesto en el eje de un agujero pasante 20 de la parte móvil 12, desembocando por un lado en el segundo alojamiento 16 y por el otro lado al exterior del dispositivo (figura 4).

El orificio de inyección de electrolito 6 y el orificio lateral 7 son de pequeñas dimensiones, de forma ventajosa circulares, de diámetro inferior o igual a 2 mm a fin de reducir los riesgos de fuga durante las diferentes operaciones de llenado e igualmente después del llenado, una vez obturados y sellados.

Un depósito 21 está unido de manera estanca, por un primer conducto 22a, al agujero pasante 20 y, por un segundo conducto 22b, a una bomba de vacío 23. El primer y el segundo conducto, 22a y 22b, están provistos respectivamente de una válvula 24 con dos vías y de una válvula 25 con tres vías, que permiten crear o romper el vacío. La válvula 24 sirve igualmente para accionar la apertura y el cierre del paso de la solución de electrolito líquido hacia el depósito 21. El depósito 21 permite atrapar la solución de electrolito líquido por medio de cualquier procedimiento conocido, por ejemplo, por refrigeración. La válvula 25 puede estar unida igualmente a una llegada de gas inerte, por ejemplo de nitrógeno o de argón, para purgar la cavidad 2. Una segunda junta de estanqueidad 26 está dispuesta entre la pared lateral 5 de la caja 1 y la pared interna del segundo alojamiento 16, alrededor del orificio lateral 7 (figura 6).

10 Así, como se representa en la figura 7, cuando la válvula 24 del primer conducto 22a está cerrada, el orificio lateral 7 está cerrado de forma estanca. La primera y segunda juntas de estanqueidad, 19 y 26, son de forma ventajosa unas juntas resistentes a la solución de electrolito líquido, por ejemplo, de caucho de tipo junta de "Viton".

Según una variante, las partes fija y móvil, 11 y 12, así como la tapa 17 pueden estar controladas automáticamente por unos medios automáticos, no ilustrados, y gestionadas por un sistema lógico. Las válvulas 24 y 25 pueden ser 15 unas válvulas electromecánicas accionadas por un regulador lógico programable.

Como se ilustra en la figura 6, la caja 1 es mantenida en su alojamiento por las partes fija y móvil, 11 y 12, y la tapa 17. El orificio de inyección de electrolito 6 es cerrado entonces por el opérculo 18. La bomba de vacío 23 se acciona a continuación mientras que la válvula 24 se abre y la válvula 25 se coloca en una primera posición de apertura, en la cual el depósito 21 está conectado a la bomba de vacío 23. Se crea así una depresión en la cavidad 2 de la caja 20 1. La bomba de vacío 23 se detiene cuando la presión alcanza un valor predeterminado, inferior a la presión atmosférica. Esta presión se comprende, de forma ventajosa, entre 100 y 300 mBar, de preferencia igual a 200 mBar. Esta presión se define en función de la tensión de vapor de la solución de electrolito.

Como se representa en la figura 7, las válvulas 24 y 25 se cierran a continuación. El orificio lateral 7 se cierra entonces de forma estanca. Una primera cantidad predeterminada de solución de electrolito líquido se inyecta a 25 continuación a través del opérculo 18, por el orificio de inyección de electrolito 6, de preferencia, con la ayuda de una aguja 27. La utilización de una aguja 27 es ventajosa puesto que permite una fácil extracción de la cantidad exacta de líquido que se va a inyectar. La aguja 27 atraviesa el opérculo 18, mientras se mantiene la presión en el interior de la cavidad 2, inferior a la presión atmosférica. Bajo el efecto de la depresión, la solución de electrolito líquido se vaporiza y penetra eficazmente en el cuerpo de electrodos 8. La vaporización favorece la penetración de electrolito líquido iónico en los poros de los electrodos, 8a y 8b, y unos separadores 8c. La impregnación se efectúa entonces 30 de forma homogénea en las capas de electrodos externos pero igualmente en las capas internas del cuerpo de electrodos 8. La vaporización del electrolito líquido restablece la presión atmosférica en la cavidad 2. La cantidad de solución de electrolito líquido inyectada depende del volumen de la caja 1. La casi totalidad del líquido inyectado se vaporiza de forma ventajosa. La depresión favorece la impregnación mejorando la vaporización para un electrolito 35 líquido a base de disolvente o la difusión para un electrolito líquido iónico.

Después de una duración predeterminada, comprendida por ejemplo entre 2 min y 30 min, necesaria en la impregnación de las capas de electrodos 8a y 8b, y unos separadores 8c, el depósito 21 se coloca bajo presión atmosférica por conmutación de la válvula 25. El depósito 21 se coloca a continuación en comunicación con la cavidad 2 por la apertura de la válvula 24 (figura 8). El orificio lateral 7 se conecta entonces a la presión atmosférica 40 colocando entonces la cavidad 2 a presión atmosférica.

Una segunda cantidad de solución de electrolito líquido se inyecta por el orificio de inyección de electrolito 6, a través del opérculo 18 de forma idéntica a la primera inyección. La solución de electrolito líquido fluye entonces hasta la zona de depósito 9 situada por debajo del orificio lateral 7, que se llena progresivamente. El volumen delimitado por la zona de depósito 9 corresponde al volumen máximo necesario en la impregnación del cuerpo de 45 electrodos 8. La parte inferior del cuerpo de electrodos 8 (por debajo de la figura 9) se sumerge en la solución de electrolito líquido 10. La solución de electrolito 10 migra entonces en el cuerpo de electrodos 8 por capilaridad y continúa la impregnación. La primera impregnación de la solución de electrolito vaporizada, favorece la disminución de las interacciones entre la solución de electrolito líquido 10 y las paredes de los electrodos, 8a y 8b, y los separadores 8c. La migración de la solución de electrolito 10 se efectúa entonces más fácilmente en el interior del 50 cuerpo de electrodos 8. Este efecto es particularmente marcado para las soluciones de electrolito líquido iónico, viscosas y poco humidificables.

Este procedimiento es particularmente ventajoso para las soluciones de electrolito líquido que tienen una viscosidad superior a 100 centipoises (cP) ya sea de 0,1 Pa.s o para unas soluciones de electrolito líquido que presentan un ángulo de contacto con el cuerpo de electrodos 8 comprendido entre 35° y 70°.

55 A título de ejemplo, para el llenado de un acumulador de litio-ión con par electroquímico de grafito/fosfato, con una solución de electrolito líquido iónico PP₁₃TFSI, que está compuesta de LiTFSI en una concentración de 1,6 mol.l⁻¹ con un 5% en volumen de vinilo-etileno carbonato y una caja de 100 cm³: se inyectan 30 cm³ de una primera cantidad de solución de electrolito líquido iónico. Después de 15 min, se inyecta una segunda cantidad de solución

de electrólito líquido iónico de 10 cm^3 a presión atmosférica. Según este procedimiento de llenado, la caja 1 de acumulador se llena en aproximadamente 15 min.

De forma ventajosa, la primera cantidad de solución de electrólito líquido corresponde a un valor comprendido entre un 45% y un 95%, de preferencia un 75%, de la cantidad total de solución de electrólito líquido 10 inyectada.

- 5 Según una variante (figura 10), la primera y segunda inyección de solución de electrólito líquido 10 llenan parcialmente la zona de depósito 9.

Según otra variante, durante la primera inyección, la cantidad de solución de electrólito líquido inyectada sólo se vaporiza parcialmente. El líquido no vaporizado se recoge entonces en la zona de depósito 9 y la llena parcialmente. La segunda inyección de solución de electrólito completa entonces la zona de depósito 9.

- 10 Cuando el volumen de la segunda cantidad de solución de electrólito líquido es superior al volumen de la zona de depósito 9, el exceso de solución de electrólito líquido inyectada se vacía por el orificio lateral 7 (a la derecha en la figura 9) hacia el depósito 21.

Después de un tiempo predeterminado necesario en la migración de la solución en el seno del cuerpo de electrodos 8, el exceso de solución de electrólito líquido puede, de forma ventajosa, eliminarse poniendo, de nuevo, la cavidad

- 15 2 al vacío por conmutación de las válvulas 24 y 25 (figura 10).

La calidad de la impregnación favorece el intercambio iónico incluso en las capas internas del apilamiento de electrodos, 8a y 8b, y tiene como efecto una estabilidad de los rendimientos del acumulador.

El orificio de inyección de electrólito 6 y el orificio lateral 7 se obturan a continuación de forma estanca y definitiva, según cualquier procedimiento conocido.

- 20 Como alternativa, el procedimiento de llenado puede conllevar más de dos inyecciones sucesivas de solución de electrólito líquido.

Según otra variante, en el caso de solución de electrólito líquido iónico, muy viscosa, la creación de la depresión en la caja 1 y la primera inyección de solución de electrólito líquido se pueden efectuar simultáneamente. Así, gracias a la depresión, se favorece por tanto la migración de la solución de electrólito líquido.

- 25 El procedimiento de llenado descrito anteriormente permite impregnar los acumuladores, de preferencia de gran tamaño, según un procedimiento simple, poco costoso y rápido. En efecto, para la aplicación del procedimiento, no es necesario utilizar un dispositivo que conste de una cámara de depresión puesto que sólo se pone al vacío la cavidad 2 del acumulador. La cantidad de solución de electrólito líquido inyectada puede ser predefinida a fin de que se limite únicamente al volumen necesario. Los volúmenes de solución de electrólito y de gas inerte necesario en el
- 30 llenado de las cajas de acumulador son, por consiguiente, mucho menos importantes que en unos procedimientos convencionales. El coste y el tiempo de llenado son reducidos. El acumulador con electrólito líquido y el procedimiento de la presente invención convienen particularmente a los acumuladores de litio-ión que utilizan unas soluciones de electrólito líquido iónico no volátiles y no inflamables. Permiten minimizar los riesgos de fuga y obtener unos acumuladores fiables, seguros mientras se mantienen unos rendimientos elevados.

REIVINDICACIONES

1. Acumulador con electrolito líquido que consta de una caja (1) constituida por una cara superior (3), una cara inferior (4) y una pared lateral (5) que delimita una cavidad (2), la cara superior (3) que consta de un orificio de inyección de electrolito (6) y un orificio lateral (7) formado en una zona inferior de la pared lateral (5)
- 5 **caracterizado porque** una zona de depósito (9) está delimitada por la cara inferior (4), la pared lateral (5) y un plano (A) paralelo a la cara inferior (4) y que pasa por el borde inferior del orificio lateral (7) y **porque** la cavidad (2) contiene un cuerpo de electrodos (8) en el que al menos una parte está situada en dicha zona de depósito (9).
2. Acumulador según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la zona de depósito (9) está dimensionada para poder contener entre un 5% y un 25% del volumen total de la caja (1).
- 10 3. Procedimiento de llenado de un acumulador según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** consta sucesivamente de:
- el cierre, por un opérculo (18), del orificio de inyección de electrolito (6),
 - el accionamiento de una bomba de vacío (23) unida al orificio lateral (7) hasta que la presión en el interior de la cavidad (2) alcanza un valor predeterminado inferior a la presión atmosférica,
- 15 - el cierre del orificio lateral (7),
- una primera inyección de una primera cantidad predeterminada de solución de electrolito líquido a través del opérculo (18),
 - después de una duración predeterminada, la conexión del orificio lateral (7) a la presión atmosférica,
 - una segunda inyección de una segunda cantidad de solución de electrolito líquido a través del opérculo (18), para
- 20 llenar al menos parcialmente de electrolito líquido la zona de depósito (9) de la caja (1) situada por debajo del orificio lateral (7) y,
- la obturación definitiva del orificio de inyección de electrolito (6) y del orificio lateral (7).
4. Procedimiento de llenado según la reivindicación 3, **caracterizado porque** la solución de electrolito líquido tiene una viscosidad superior a 0,1 Pa.s.
- 25 5. Procedimiento de llenado según una de las reivindicaciones 3 y 4, **caracterizado porque**, la cavidad (2) que contiene un cuerpo de electrodos (8), la solución de electrolito líquido (10) presenta un ángulo de contacto con el cuerpo de electrodos (8) comprendido entre 35° y 70°.
6. Procedimiento de llenado según una cualquiera de las reivindicaciones de 3 a 5, **caracterizado porque** dicha presión en el interior de la cavidad (2) está comprendida entre 100 y 300 mBar.
- 30 7. Procedimiento de llenado según la reivindicación 6, **caracterizado porque** la presión en el interior de la cavidad (2) es igual a 200 mBar.
8. Procedimiento de llenado según una cualquiera de las reivindicaciones de 3 a 7, **caracterizado porque** las primera y segunda inyecciones se realizan con la ayuda de una aguja (27) a través del opérculo (18) con material deformable.

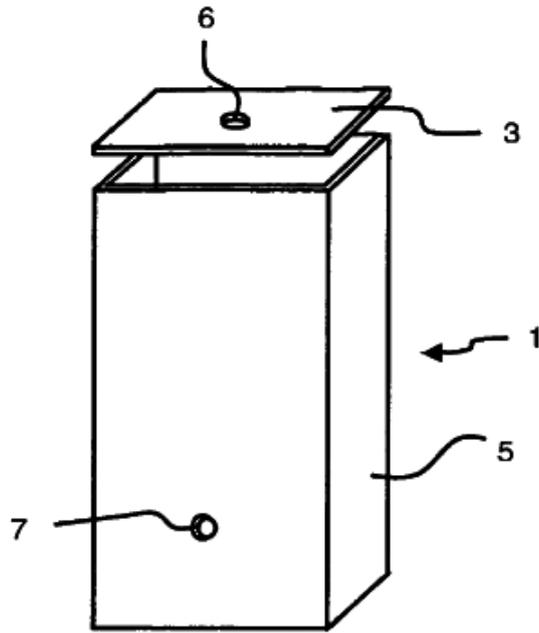


Figura 1

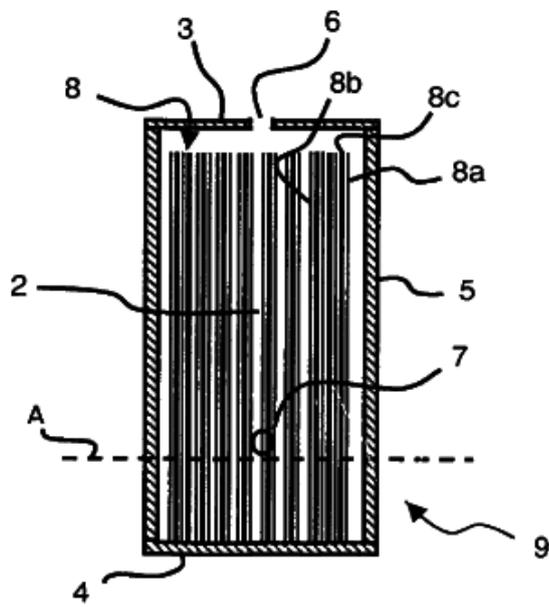


Figura 2

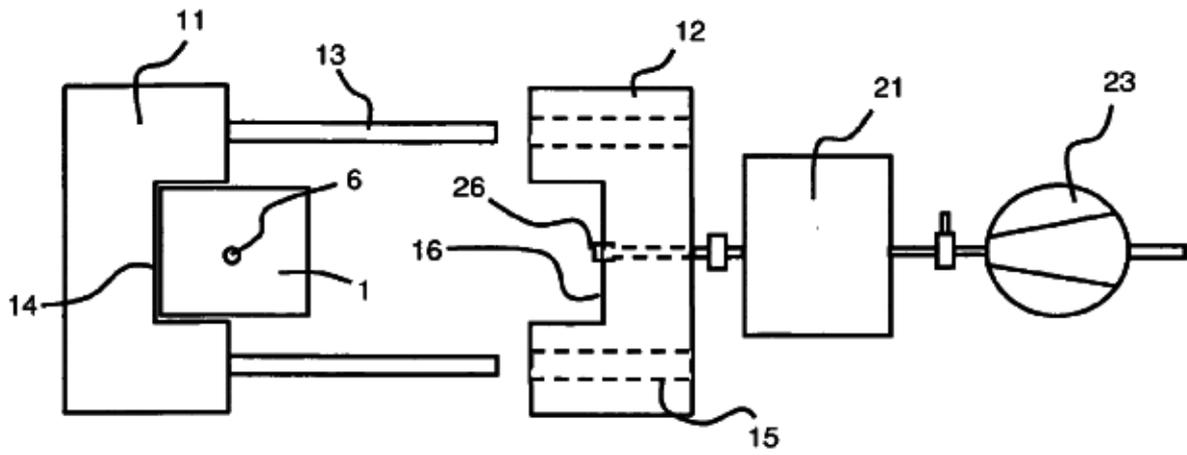


Figura 3

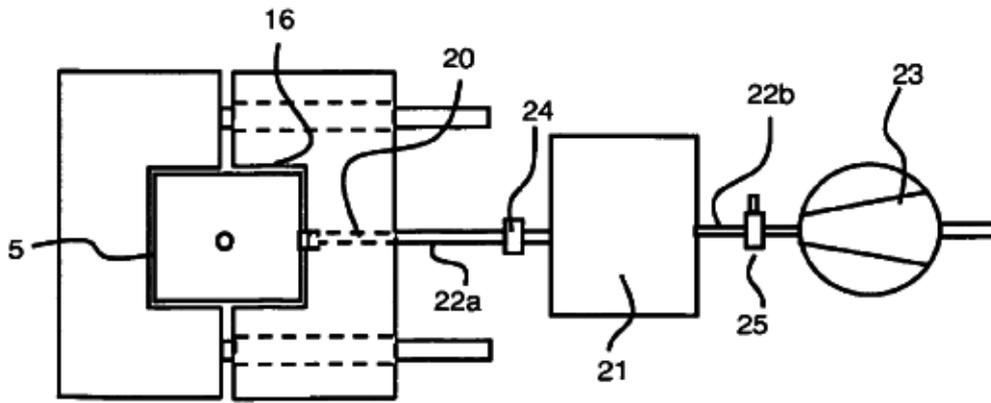


Figura 4

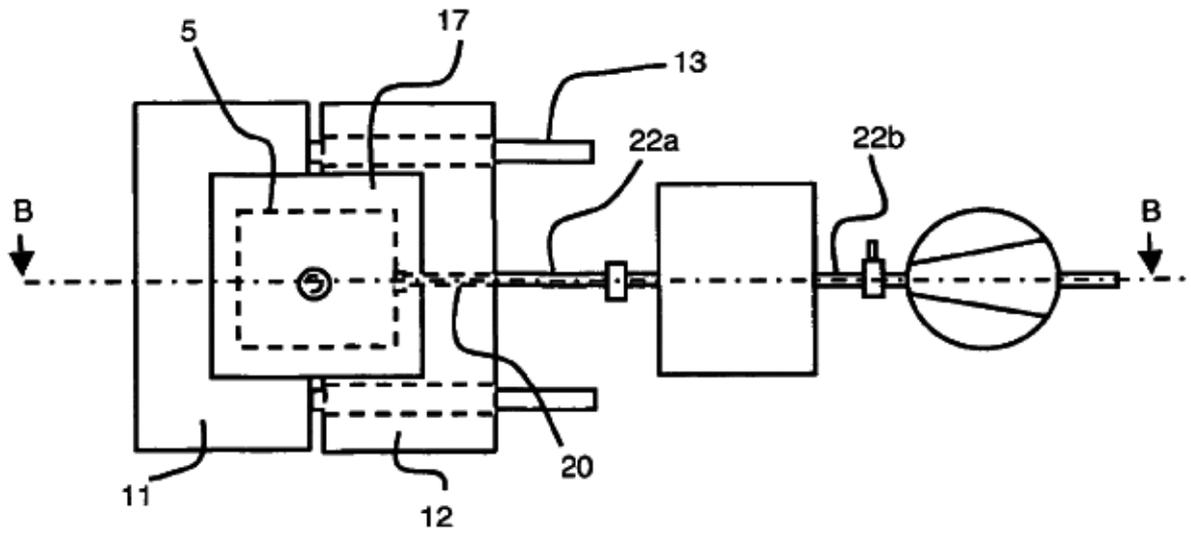


Figura 5

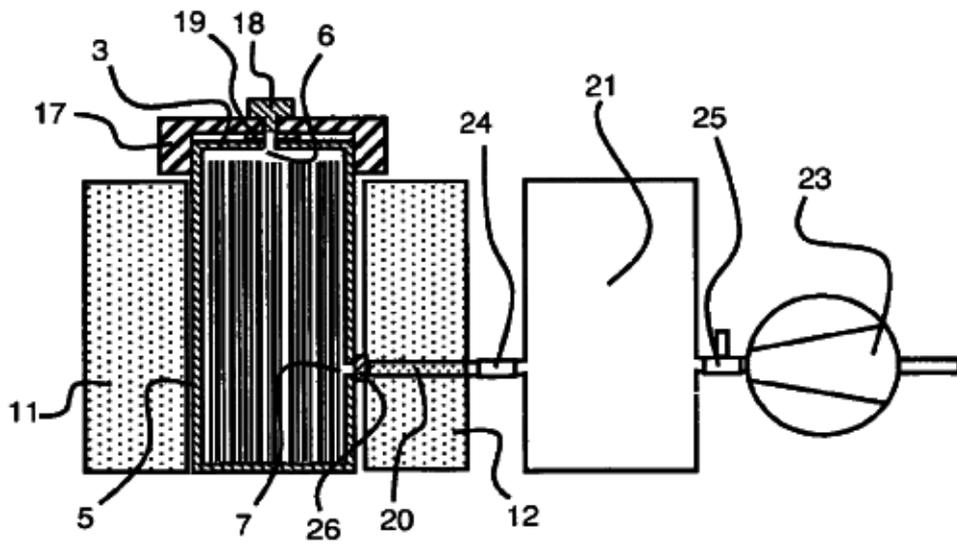


Figura 6

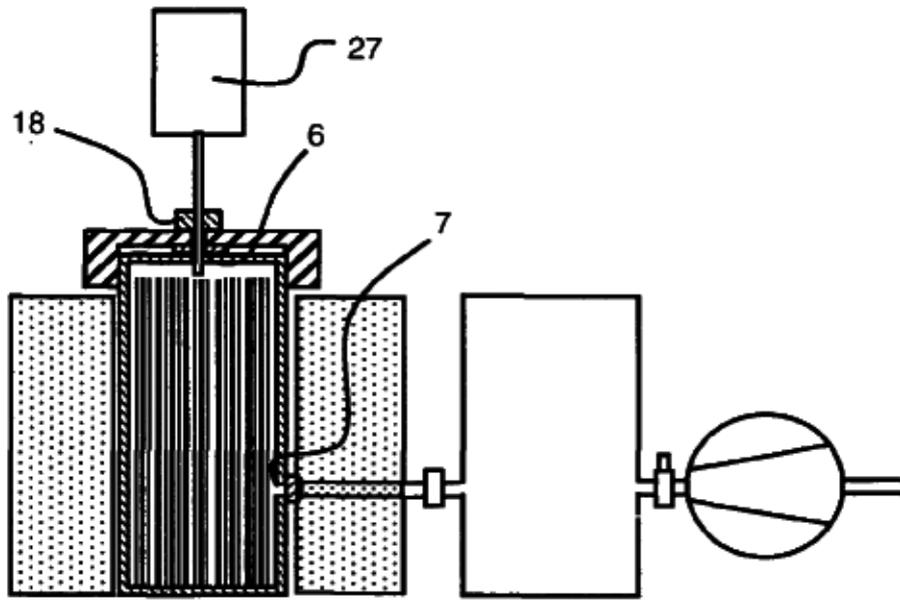


Figura 7

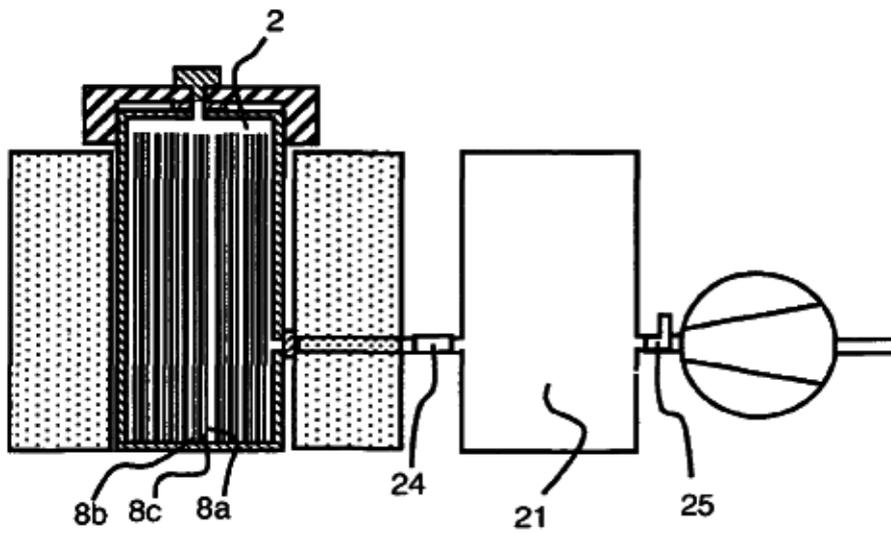


Figura 8

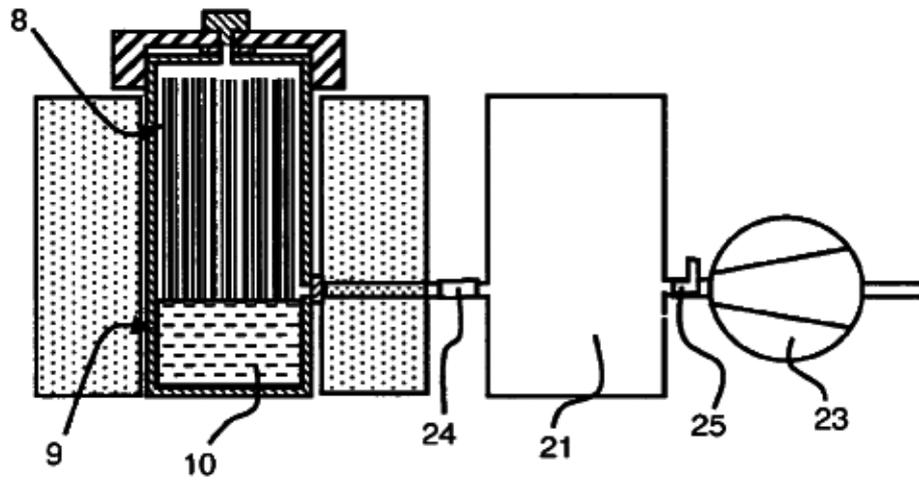


Figura 9

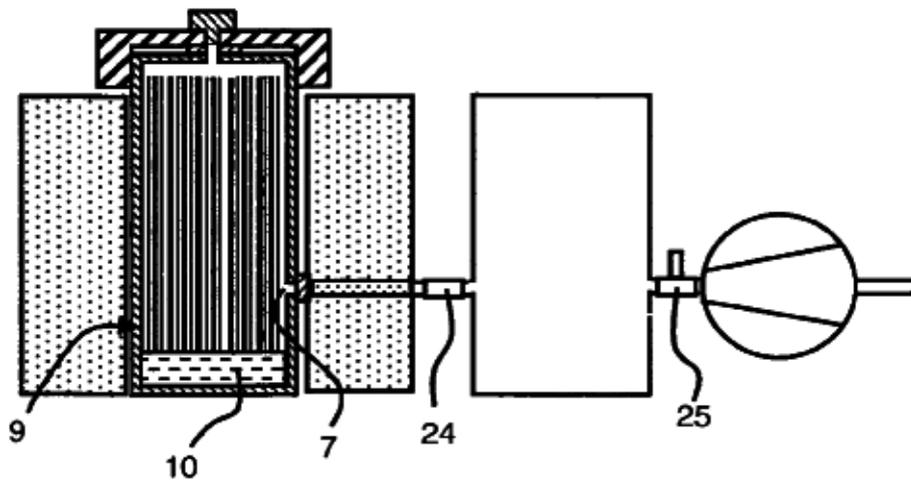


Figura 10