

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 775**

51 Int. Cl.:

H01M 4/485	(2010.01) H01M 10/0564	(2010.01)
H01M 2/26	(2006.01) H01M 16/00	(2006.01)
H01M 4/48	(2010.01)	
H01M 4/58	(2010.01)	
H01M 4/66	(2006.01)	
H01M 10/50	(2006.01)	
H01M 10/0525	(2010.01)	
H01M 4/505	(2010.01)	
H01M 4/525	(2010.01)	
H01M 4/587	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2011** **E 11701477 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013** **EP 2524410**

54 Título: **Generador electroquímico de litio que comprende dos tipos de celdas electroquímicas distintas**

30 Prioridad:

14.01.2010 FR 1050230

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.02.2014

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment Le Ponant D
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**FUSALBA, FLORENCE y
MARTINET, SÉBASTIEN**

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 442 775 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 comprende dos tipos de celdas electroquímicas distintas

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un generador con una arquitectura denominada bipolar que comprende dos tipos de celdas electroquímicas, que permite asociar dentro de un mismo generador celdas que entregan una gran tensión y que, por lo tanto, presentan una gran capacidad de almacenamiento, con las denominadas celdas de seguridad, que entregan una tensión más baja, pero que están fabricadas con materiales más estables.

Los generadores de la invención encuentran su aplicación en sectores en los que se requieren energía y potencia, acompañadas al mismo tiempo de unas significativas normas de seguridad.

15 Por consiguiente, puede considerarse que el campo de la invención es el campo de los dispositivos de almacenamiento de energía.

Estado de la técnica anterior

20 Entre los dispositivos de almacenamiento de energía existentes, se puede hacer mención de los generadores electroquímicos que funcionan según el principio de las celdas electroquímicas montadas en serie o en paralelo, capaces de suministrar corriente eléctrica gracias a la presencia, en cada una de ellas, de un par de electrodos (un ánodo y un cátodo, respectivamente) separados por un electrolito, estando fabricados los electrodos con materiales específicos capaces de reaccionar entre sí de acuerdo a una reacción de oxidación-reducción, por medio de la cual

25 tiene lugar la producción de electrones que originan una corriente eléctrica y la producción de iones que circularán desde un electrodo al otro por medio de un electrolito.

Como generadores específicos que responden a este principio se encuentran los generadores de litio que funcionan según el principio de intercalación-desintercalación del litio.

30 Concretamente, la reacción que origina la producción de corriente (es decir, cuando el generador se encuentra en un modo de descarga), da lugar a la transferencia, mediante un electrolito conductor de iones de litio, de los catones de litio procedentes del electrodo negativo que vienen a intercalarse en la red aceptora del electrodo positivo, mientras que los electrones emitidos por la reacción que tiene lugar en el electrodo negativo alimentan el circuito exterior al que están conectados los electrodos positivo y negativo.

Los primeros generadores de litio comprendían litio metálico en sus electrodos negativos, lo que suministraba una tensión elevada y excelentes densidades de energía másica y volúmica. Sin embargo, las investigaciones revelaron que las recargas repetidas de este tipo de generador vienen acompañadas ineludiblemente por la formación de dendritas de litio que, generalmente, deteriorarán el separador que comprende el electrolito.

40 Con el fin de evitar los problemas de inestabilidad, de seguridad y de vida útil inherentes a la presencia del litio metálico utilizado para fabricar los electrodos negativos, las investigaciones se han reorientado hacia el desarrollo de generadores a base de litio no metálico, en particular basados en celdas electroquímica que comprenden los siguientes tipos de electrodos:

- un electrodo negativo a base de un material carbonoso, tal como el grafito;

50 - un electrodo positivo a base de un óxido de un metal de transición litiado del tipo LiMO_2 , en la cual M designa Co, Ni, Mn.

Este es el tipo de configuración que se encuentra en los generadores descritos en el documento US 5.595.839, que da a conocer una arquitectura de pila constituida por un apilamiento de celdas electroquímicas, estando garantizada la unión entre dos celdas electroquímicas adyacentes mediante una estructura bipolar unitaria que comprende un electrodo positivo (que pertenece a una celda) y un electrodo negativo (que pertenece a la celda adyacente) colocados a cada lado de dos sustratos unidos formando un conjunto, siendo el sustrato del lado del electrodo negativo un sustrato de cobre y siendo el sustrato del lado del electrodo positivo un sustrato de aluminio.

60 Es también este tipo de configuración que se encuentra de nuevo en el documento WO 03/047021 con un sustrato de aluminio tanto en el lado del electrodo positivo como en el lado del electrodo negativo.

Debido a la constitución de los electrodos, cada celda es capaz de entregar una gran tensión y, por lo tanto, una fuerte densidad de energía, lo que se traduce en el hecho de que, cuando todas las celdas de un apilamiento están funcionando, puede generarse un aumento significativo de la temperatura de la pila, o incluso puede producirse una fuga térmica que se propague de unas celdas a otras, que, si no se subsana, podría llevar a la degradación irreversible del generador, por ejemplo una destrucción por fusión de los separadores que contienen el electrolito.

Por consiguiente, a veces resulta indispensable dotar a tales generadores de medios de seguridad específicos, tales como sistemas de disyuntor de circuito o sistemas de respiradero.

Sin embargo, la inclusión de este tipo de sistema de seguridad afecta a la compacidad del generador y contribuye asimismo a una reducción de las eficiencias energéticas, tanto másicas como volúmicas, de estos acumuladores.

El documento FR 2927472 se refiere a un sistema híbrido bipolar de almacenamiento de energía eléctrica que comprende al menos un acumulador electroquímico y al menos un supercondensador, caracterizado porque el sistema de almacenamiento forma un solo conjunto gracias a la presencia de un electrodo bipolar común al acumulador electroquímico y al supercondensador, comprendiendo el electrodo bipolar común un soporte eléctricamente conductor que soporta sobre una de sus caras un electrodo del acumulador electroquímico y, sobre la otra cara, un electrodo del supercondensador.

La descripción indica que la celda electroquímica comprende al menos una celda electroquímica que comprende un ánodo y un cátodo electroactivos separados por un separador poroso que contiene un electrolito, comprendiendo el ánodo electroactivo grafito y/o $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, mientras que el cátodo electroactivo comprende LiFePO_4 y/o LiCoO_2 y/o $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

La descripción indica que el supercondensador comprende al menos una celda que comprende un ánodo y un cátodo electroactivos separados por un electrolito, comprendiendo el ánodo electroactivo de la celda del supercondensador $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, mientras que el cátodo electroactivo comprende carbono activado.

Así pues, los inventores se han fijado como objetivo proponer generadores basados en una arquitectura bipolar, que contarán con la capacidad de emitir una fuerte densidad de energía, siendo al mismo tiempo intrínsecamente seguros, es decir, sin necesidad de recurrir a sistemas de seguridad específicos tales como los mencionados anteriormente.

Exposición de la invención

Los inventores tuvieron la idea sorprendente de asociar dentro de un mismo generador dos tipos distintos de celdas electroquímicas, presentando uno de estos tipos la capacidad de constituir elementos de seguridad en relación con el otro tipo de celdas electroquímicas en el caso de que se produzca una fuga térmica como consecuencia de la reacción electroquímica que tiene lugar en este otro tipo de celdas.

Así pues, la invención se refiere a un generador electroquímico que comprende:

* al menos una primera celda electroquímica que comprende:

- un electrodo positivo que comprende un material elegido entre los óxidos litiados que comprenden manganeso con estructura de espinela, los óxidos litiados con estructura laminar y las mezclas de los mismos;

- un electrodo negativo que comprende un material elegido entre los materiales carbonosos, los óxidos mixtos de litio y de titanio, el dióxido de titanio y las mezclas de los mismos;

- un electrolito comprendido entre el citado electrodo positivo y el citado electrodo negativo; y

* al menos una segunda celda electroquímica que comprende:

- un electrodo positivo que comprende un material elegido entre los óxidos litiados con estructuras polianiónicas de fórmula $\text{LiM}_y(\text{XO}_z)_n$, en la que M representa un elemento elegido entre Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B y Mo, X representa un elemento elegido entre P, Si, Ge, S y As, y siendo y, z y n números enteros positivos;

- un electrodo negativo que comprende un material elegido entre los óxidos mixtos de litio y de titanio, el dióxido de titanio y las mezclas de los mismos; y

- un electrolito comprendido entre el citado electrodo positivo y el citado electrodo negativo;

encontrándose al menos una de las citadas primera celda electroquímica y al menos una de las citadas segunda celda electroquímica conectadas entre sí a través de un sustrato conductor de la electricidad que soporta sobre una de sus caras un electrodo de la citada primera celda electroquímica y sobre otra cara un electrodo de la citada segunda celda electroquímica.

Antes de entrar con más detalle en la exposición de esta invención, se proponen las siguientes definiciones.

Por electrodo positivo se entiende convencionalmente, tanto en lo anteriormente mencionado como en lo sucesivo, el electrodo que actúa como cátodo, cuando el generador emite corriente (es decir, cuando se encuentra en proceso

de descarga) y que actúa como ánodo cuando el generador se encuentra en un proceso de carga.

Por electrodo negativo se entiende convencionalmente, tanto en lo anteriormente mencionado como en lo sucesivo, el electrodo que actúa como ánodo, cuando el generador emite corriente (es decir, cuando se encuentra en proceso de descarga) y que actúa como cátodo cuando el generador se encuentra en un proceso de carga.

Mediante la selección de los materiales constitutivos de los electrodos de las primera y segunda celdas electroquímicas, se consigue una primera celda electroquímica que es capaz de entregar una gran tensión, acompañada por una liberación significativa de energía (por tanto, se puede hablar de una celda «de alta energía») y una segunda celda electroquímica que es capaz de entregar una tensión más baja que la de la primera celda, con mayores velocidades de carga y de descarga (por tanto, se puede hablar de una celda «de alta potencia») y que, gracias a la estabilidad térmica de los materiales constitutivos de sus electrodos, en comparación con la de los materiales de la primera celda, tendrá la capacidad de permitir una buena disipación del calor emitido por la primera celda y, por consiguiente, evitar un fenómeno de propagación de la fuga térmica. Así pues, la segunda celda electroquímica desempeña el papel de celda «amortiguadora», lo que permite garantizar la seguridad del generador.

Por otra parte, gracias a los generadores de la invención, es posible obtener, en la salida de estos, una tensión de salida que puede ser modulada dependiendo de la aplicación prevista, dependiendo de si se conectan al mismo tiempo las primera y segunda celdas electroquímicas o si solo se conecta una parte de ellas. Al conectar, de acuerdo con la aplicación prevista, solo una parte de las celdas con el objetivo de entregar una tensión, se procede entonces a reservar la parte de las celdas no conectadas, lo que permite mejorar la vida útil de los generadores de la invención mediante la gestión de la puesta en funcionamiento de las celdas.

Para lograrlo, los generadores de la invención pueden estar provistos de conexiones eléctricas a la citada primera celda electroquímica y de conexiones eléctricas a la citada segunda celda electroquímica.

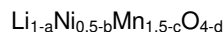
Debido a que los generadores de la invención permiten, gracias a la presencia de las segundas celdas electroquímicas, prescindir de los sistemas de seguridad, se puede entonces tener acceso a unos generadores que presentan una resistencia interna baja, en comparación con un generador que incorpore tales sistemas, lo cual puede cobrar importancia para una aplicación de potencia o para un funcionamiento a baja temperatura.

Por otra parte, la presencia de celda(s) del tipo de las segundas celdas electroquímicas descritas anteriormente permite evitar los problemas relacionados con la degradación del electrolito o del separador que contiene el electrolito, siendo estas celdas capaces de absorber sin ninguna degradación la energía entregada por las celdas del tipo de las primeras celdas electroquímicas definidas anteriormente.

Gracias a la utilización de un soporte conductor de la electricidad, común a la primera celda electroquímica y a la segunda celda electroquímica, también se tiene acceso a unas arquitecturas del generador más compactas y más sólidas, que presentan una resistencia interna baja (lo cual puede ser importante para una aplicación de potencia o para un funcionamiento a baja temperatura).

Como se mencionó anteriormente, la primera celda electroquímica comprende, como material del electrodo positivo, un material elegido entre los óxidos litiados que comprenden manganeso con estructura de espinela y los óxidos litiados con estructura laminar.

Entre los óxidos litiados que comprenden manganeso con estructura de espinela se pueden citar los óxidos litiados que presentan la siguiente fórmula:



en la que a, b, c y d se encuentran comprendidos entre -0,5 y 0,5, por ejemplo, entre -0,1 y 0,1, es decir, cada uno de los parámetros, a, b, c y d es mayor que o igual a -0,5 y menor que o igual a 0,5 (cuando a, b, c y d se encuentran comprendidos entre -0,5 y 0,5), por ejemplo, mayor que o igual a -0,1 y menor que o igual a 0,1 (cuando a, b, c y d se encuentran comprendidos -0,1 y 0,1).

En particular, un óxido litiado de acuerdo con esta definición y particularmente ventajoso es el óxido de fórmula $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, que presenta la particularidad de poseer un potencial de inserción/desinserción de litio del orden de 4,7 V (este potencial se expresa relativamente al par de referencia Li^+/Li).

Como óxidos litiados que comprenden manganeso con estructura de espinela se pueden citar también los óxidos litiados de fórmulas LiMn_2O_4 o LiNiMnO_4 .

Entre los óxidos litiados con estructura laminar se pueden citar de forma ventajosa los óxidos litiados que presentan la siguiente fórmula:



en la que M es un elemento elegido entre Ni, Co, Mn, Al y las mezclas de los mismos.

Como ejemplos de tales óxidos se pueden citar los óxidos litiados LiCoO_2 , LiNiO_2 y los óxidos mixtos $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ (tales como $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$), conocido igualmente con la denominación NMC), $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ (tales como $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_2$ conocido igualmente con la denominación NCA) o $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al})\text{O}_2$.

En particular, los óxidos $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_2$ y $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ permiten alcanzar rendimientos electroquímicos similares o sensiblemente mayores que los óxidos del tipo LiMO_2 (en donde M representa un metal simple y no una mezcla) con un coste menor o equivalente y una estabilidad química mejorada, en particular en el estado cargado.

Estos también pueden ser óxidos litiados con estructura laminar que presentan la siguiente fórmula general:



en la que M es un elemento elegido entre Ni, Co, Mn, Al y las mezclas de los mismos.

Como ejemplos de tales óxidos se pueden citar los óxidos litiados con estructura laminar LiMn_2O_3 .

El material del electrodo positivo también puede ser una mezcla de LiMO_2 y de LiM_2O_3 correspondiente a las fórmulas definidas anteriormente.

El electrodo negativo de la primera celda electroquímica puede ser un electrodo negativo hecho de un material carbonoso, que puede ser:

- carbono, por ejemplo, en una de sus formas alotrópicas, tales como el grafito;

- un material compuesto que comprende carbono y otro elemento tal como el silicio y el estaño.

El electrodo negativo de la primera celda electroquímica también puede ser un electrodo negativo de un material elegido entre los óxidos mixtos de titanio y litio, tales como $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, el dióxido de titanio y las mezclas de los mismos.

Mediante la selección de los materiales constitutivos de los electrodos positivo y negativo de la primera celda electroquímica, se tiene acceso a una celda electroquímica capaz de entregar una gran tensión y, por lo tanto, una gran energía, que puede ir acompañada de un sustancial desprendimiento de calor.

Con el fin de garantizar la propagación del calor, sin ningún efecto adverso sobre la integridad del generador, al menos una de las primeras celdas electroquímicas está en contacto con una segunda celda electroquímica a través de un sustrato conductor eléctricamente, tal como se definió anteriormente, y la segunda celda electroquímica está constituida por electrodos hechos de materiales capaces, debido a su estabilidad térmica, de almacenar el calor emitido por la reacción que se produce en la primera celda electroquímica.

Para lograr esto, la selección de los materiales constitutivos de los electrodos de la segunda celda electroquímica se realiza de una manera razonada con el fin de cumplir con estas condiciones de estabilidad térmica.

Así pues, la segunda celda electroquímica, como se mencionó anteriormente, comprende como electrodo positivo un electrodo hecho de un material elegido entre los óxidos litiados con estructuras polianiónicas de fórmula $\text{LiM}_y(\text{XO}_z)_n$, en la que M representa un elemento elegido entre Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B y Mo, X representa un elemento elegido entre P, Si, Ge, S y As, y siendo y, z y n números enteros positivos.

Ventajosamente, X puede ser P, en cuyo caso el óxido litiado con estructuras polianiónicas es un fosfato de litio, tal como LiFePO_4 .

X puede ser de Si, en cuyo caso el óxido litiado es un silicato de litio.

Como electrodo negativo para la segunda celda electroquímica se opta por un electrodo de un material elegido entre los óxidos mixtos de titanio y litio, preferentemente $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, el dióxido de titanio y las mezclas de los mismos.

Debido a la naturaleza de los materiales constitutivos de los electrodos positivos y negativos de la segunda celda electroquímica, esta última, si bien es capaz de entregar una tensión más baja que la primera celda electroquímica, presenta una gran estabilidad térmica, lo que permite que pueda garantizar una función de celda de «seguridad» al ser capaz de absorber la energía entregada por la primera celda electroquímica, evitando así la propagación de una posible fuga térmica.

Un generador específico de la invención puede ser un generador electroquímico que comprende al menos una primera celda electroquímica que comprende un electrodo positivo $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ y un electrodo negativo de grafito y al menos una segunda celda electroquímica que comprende un electrodo positivo de LiFePO_4 y un electrodo negativo de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Ya se trate de la primera celda electroquímica o de la segunda celda electroquímica, el electrodo positivo y el electrodo negativo de una celda dada se encuentran separados entre sí por un electrolito, el cual puede ser de la misma naturaleza para todas las celdas del generador, pudiendo el citado electrolito impregnar un separador, por ejemplo, hecho de un material polimérico.

El electrolito puede comprender un disolvente en el que se disuelve una sal de litio. El disolvente puede ser un disolvente de tipo carbonato, tal como carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo y mezclas de los mismos, un disolvente de tipo éter tal como dimetoxietano, dioxolano, dioxano y mezclas de los mismos y/o un disolvente de nitrilo, tal como acetonitrilo.

Por su parte, la sal de litio puede elegirse entre el grupo formado por LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 .

Ventajosamente, el electrolito también puede ser un líquido iónico a base de iones de litio, es decir, una sal constituida por cationes de litio, complejados con aniones inorgánicos u orgánicos, que tienen la propiedad de encontrarse en estado líquido a temperatura ambiente. Un líquido iónico, dependiendo de la naturaleza del anión, puede ser hidrófilo o hidrófobo.

Los líquidos iónicos utilizados como electrolito permiten una buena transferencia de carga y una mayor estabilidad térmica, son no volátiles y no inflamables y, por consiguiente, permiten aumentar el grado de seguridad de los generadores en los que se incluyen. Así pues, permiten conseguir una amplia gama de temperaturas de funcionamiento.

Como ejemplos de los líquidos iónicos, se pueden mencionar los líquidos iónicos a base de aniones hidrófobos, tales como el trifluorometanosulfonato (CF_3SO_3), el bis(trifluorometanosulfonato) imida $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ y el tris(trifluorometanosulfonato) metanuro $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]$.

Ventajosamente, el soporte conductor de la electricidad antes mencionado es de aluminio.

Los generadores de la invención pueden comprender una o varias celdas del tipo de la primera celda electroquímica descrita anteriormente asociadas a varias celdas electroquímicas del tipo de la segunda celda electroquímica descrita anteriormente, teniendo en cuenta que al menos una de las celdas del tipo de la primera celda electroquímica se encontrará unida a al menos una de las celdas del tipo de la segunda celda electroquímica, tal y como se definió anteriormente, a través de un sustrato conductor de la electricidad que soportará, sobre una de sus caras, un electrodo de la celda del tipo de la primera celda electroquímica y, sobre otra cara, un electrodo de la celda del tipo de la segunda celda electroquímica.

Los generadores de la invención, de acuerdo con la invención, resultan particularmente adecuados para productos que requieran arquitecturas de integración compactas (tales como en los sistemas de a bordo o en los sistemas autónomos), en los que se requiera una energía considerable (quedando garantizado este parámetro en nuestro caso por las celdas del tipo de las primeras celdas electroquímicas descritas anteriormente) y en los que se requiera una potencia considerable (quedando garantizado este parámetro en nuestro caso por las celdas del tipo de las segundas celdas electroquímicas descritas anteriormente), cumpliendo al mismo tiempo con estrictas normas de seguridad (quedando garantizada la seguridad, de acuerdo con la invención, por las celdas del tipo de las segundas celdas electroquímicas). Este tipo de requisitos pueden encontrarse en el campo de la automoción y, en general, en el campo de los productos para el público en general. Así pues, los generadores de la invención permiten integrar al mismo tiempo seguridad y grandes capacidades de almacenamiento, y todo ello respetando la restricción de compacidad que implica la utilización a bordo.

La invención se describirá ahora haciendo referencia a la forma de realización particular definida a continuación, con referencia a la figura adjunta.

Breve descripción de los dibujos

La figura única representa un generador conforme a la invención de acuerdo con una forma de realización particular de la misma.

Descripción detallada de formas de realización particulares

La figura única adjunta representa esquemáticamente un generador de almacenamiento de energía eléctrica conforme a una forma de realización particular de la invención.

El número de referencia 1 designa una celda electroquímica, denominada «celda de alta energía», del tipo de las primeras celdas electroquímicas descritas anteriormente, comprendiendo esta celda, respectivamente:

- un electrodo negativo 3, por ejemplo de grafito, depositado sobre un soporte conductor de la electricidad 5, por ejemplo de cobre;

- un electrodo positivo 7, por ejemplo de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ depositado sobre un soporte conductor de la electricidad 9, ventajosamente de aluminio.

El número de referencia 11 designa la parte de «seguridad» del generador, que está compuesta por tres celdas electroquímicas idénticas, numeradas respectivamente como 13, 15 y 17, montados en serie, del tipo de las segundas celdas electroquímicas descritas anteriormente.

Cada una de las celdas electroquímicas 13, 15 y 17 comprende, respectivamente:

- un electrodo negativo (19, 21, 23, respectivamente), por ejemplo de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$;

- un electrodo positivo (25, 27, 29, respectivamente), por ejemplo de LiFePO_4 .

La celda electroquímica 13 está en contacto con la celda electroquímica 1 a través del sustrato conductor de la electricidad 9, estando depositado el electrodo negativo 19 sobre dicho sustrato, sobre la cara opuesta a aquella en la que se encuentra depositado el electrodo positivo 7 de la celda electroquímica 1.

La celda electroquímica 15 se encuentra en contacto con la celda electroquímica 13 a través de un sustrato conductor de la electricidad 31, estando ocupada una cara de este sustrato por el electrodo positivo 25 de la celda electroquímica 13 y la estando ocupada la cara opuesta por el electrodo negativo 21 de la celda electroquímica 15, y se encuentra en contacto con la celda electroquímica 17 a través de un sustrato conductor de la electricidad 33, estando ocupada una cara de este sustrato por el electrodo positivo 27 de la celda electroquímica 15 y estando ocupada la cara opuesta por el electrodo negativo 23 de la celda electroquímica 17, y el electrodo positivo 29 de la celda electroquímica 17 está depositado sobre un sustrato conductor de la electricidad 35.

Ventajosamente, los sustratos conductores de la electricidad 9, 31, 33 y 35 están hechos de aluminio.

En cada celda electroquímica, se dispone un electrolito, tal y como se ha definido anteriormente, entre el electrodo negativo y el electrodo positivo (numerados como 37, 39, 41 y 43 en la figura, respectivamente).

Las diferentes celdas constitutivas de este generador pueden estar conectadas eléctricamente entre sí a través de los sustratos conductores de la electricidad 5, 9, 31, 33 y 35 (denominados en lo sucesivo en esta descripción como los bornes 1, 2, 3, 4 y 5, respectivamente).

En la figura adjunta, se indican las tensiones disponibles en los bornes de cada celda electroquímica, a saber:

- una tensión de 4,7 V (expresada relativamente al par Li^+/Li) entre los bornes 1 y 2 de la primera celda electroquímica 1, cuando el electrodo negativo está hecho de grafito y el electrodo positivo está hecho de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$;

- una tensión de 1,9 V (expresada relativamente al par Li^+/Li) en los bornes de cada una de las celdas electroquímicas 13, 15 y 17 (es decir, entre los bornes 2 y 3, entre los bornes 3 y 4 y entre los bornes 4 y 5, respectivamente), cuando el electrodo negativo es $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y el electrodo positivo es LiFePO_4 .

Por lo tanto, es posible ajustar el valor de la tensión disponible en función de la aplicación deseada, pudiendo ser los valores de tensión disponibles los siguientes:

- una tensión de 4,7 V conectando eléctricamente solo los bornes 1 y 2;

- una tensión de 1,9 V conectando eléctricamente una de las celdas electroquímicas 13, 15 o 17 (a través de sus respectivos bornes 2 y 3, 3 y 4 o 4 y 5);

- una tensión de 5,7 V conectando eléctricamente las tres celdas electroquímicas 13, 15 o 17 entre los bornes 2 y 5;

- una tensión de 10,4 V conectando eléctricamente al mismo tiempo la celda electroquímica 1 y las tres celdas electroquímicas 13, 15 o 17 entre los bornes 1 y 5.

Mediante la conexión de los bornes 1 y 2, es decir, haciendo funcionar únicamente la celda denominada de «alta energía», las celdas electroquímicas adyacentes 13, 15 y 17 serán capaces de absorber la energía disipada por la celda 1 en funcionamiento, sin que esta energía degrade los materiales constitutivos de los electrodos de las celdas

13, 15 y 17, gracias a la estabilidad térmica inherente de sus materiales. Lo mismo se aplica cuando la llamada celda de «alta energía» funciona en paralelo con al menos una de las celdas electroquímicas 13, 15 y 17, entregando estas celdas electroquímicas una tensión que puede participar, sin degradación, en la disipación del calor emitido por la celda electroquímica 1.

REIVINDICACIONES

1. Generador electroquímico que comprende:

5 * al menos una primera celda electroquímica que comprende:

- un electrodo positivo que comprende un material elegido entre los óxidos litiados que comprenden manganeso con estructura de espinela, los óxidos litiados con estructura laminar y las mezclas de los mismos;

10 - un electrodo negativo que comprende un material elegido entre los materiales carbonosos, los óxidos mixtos de litio y de titanio, el dióxido de titanio y las mezclas de los mismos;

15 - un electrolito comprendido entre el citado electrodo positivo y el citado electrodo negativo; y

* al menos una segunda celda electroquímica que comprende:

20 - un electrodo positivo que comprende un material elegido entre los óxidos litiados con estructuras polianiónicas de fórmula $\text{LiM}_y(\text{XO}_z)_n$, en la que M representa un elemento elegido entre Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B y Mo, X representa un elemento elegido entre P, Si, Ge, S y As, y siendo y, z y n números enteros positivos;

- un electrodo negativo que comprende un material elegido entre los óxidos mixtos de litio y de titanio, el dióxido de titanio y las mezclas de los mismos; y

25 - un electrolito comprendido entre el citado electrodo positivo y el citado electrodo negativo;

encontrándose al menos una de las citadas primeras celdas electroquímicas y al menos una de las citadas segundas celdas electroquímicas conectadas entre sí a través de un sustrato conductor de la electricidad que soporta sobre una de sus caras un electrodo de la citada primera celda electroquímica y sobre otra cara un electrodo de la citada segunda celda electroquímica.

30 2. Generador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el óxido litiado que comprende manganeso con estructura de espinela presenta la siguiente fórmula:

35 $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_{0,5-b}\text{Mn}_{1,5-c}\text{O}_{4-d}$

en la que a, b, c y d se encuentran comprendidos entre -0,5 y +0,5.

40 3. Generador de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el óxido litiado que comprende manganeso con estructura de espinela es $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.

4. Generador de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el óxido litiado que comprende manganeso con estructura de espinela es LiMn_2O_4 o LiNiMnO_4 .

45 5. Generador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el óxido litiado con estructura laminar presenta la siguiente fórmula:

LiMO_2

50 en la que M es un elemento elegido entre Ni, Co, Mn, Al y las mezclas de los mismos.

6. Generador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el óxido litiado con estructura laminar presenta la siguiente fórmula:

55 LiM_2O_3

en la que M es un elemento elegido entre Ni, Co, Mn, Al y las mezclas de los mismos.

60 7. Generador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el electrodo positivo de la primera celda electroquímica está hecho de un material que consiste en una mezcla de LiMO_2 tal como se define en la reivindicación 5 y de LiM_2O_3 tal como se define en la reivindicación 6.

8. Generador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el óxido litiado con estructuras polianiónicas es LiFePO_4 .

65 9. Generador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material carbonoso es

carbono o un material compuesto que comprende carbono y un elemento químico elegido entre Sn, Si

10. Generador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material carbonoso es carbono en forma de grafito.

5 11. Generador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el óxido mixto de litio y de titanio es $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

10 12. Generador de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende al menos una primera celda electroquímica que comprende un electrodo positivo $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ y un electrodo negativo de grafito y al menos una segunda celda electroquímica que comprende un electrodo positivo de LiFePO_4 y un electrodo negativo de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

13. Generador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sustrato conductor de la electricidad es aluminio.

15 14. Generador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el electrolito es un líquido iónico.

20 15. Generador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que está provisto de conexiones eléctricas a la citada primera celda electroquímica y de conexiones eléctricas a la citada segunda celda electroquímica.

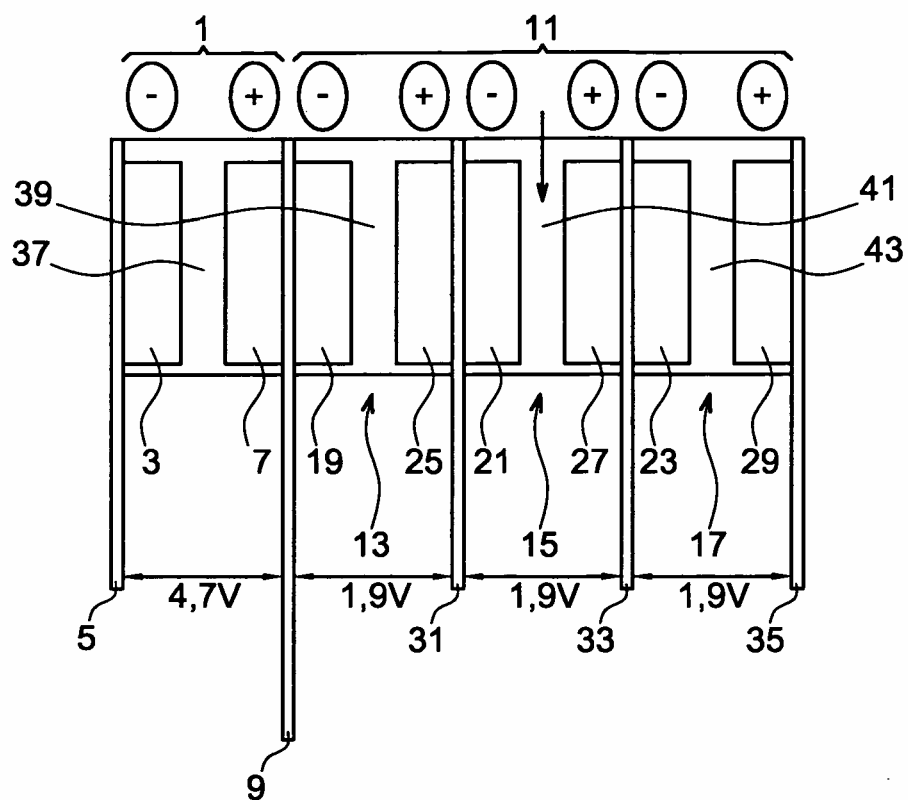


FIG. ÚNICA