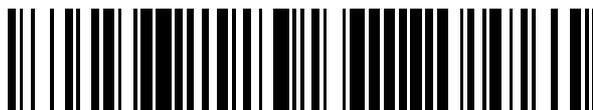


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 479 717**

51 Int. Cl.:

H01M 2/26 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0566 (2010.01)

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2011 E 11728218 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2014 EP 2583333**

54 Título: **Acumulador electroquímico de litio de arquitectura bipolar específica**

30 Prioridad:

17.06.2010 FR 1054818

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

24.07.2014

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:

**BARCHASZ, CÉLINE;
CHAMI, MARIANNE;
MARTINET, SÉBASTIEN y
PATOUX, SÉBASTIEN**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 479 717 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 electroquímico de litio de arquitectura bipolar específica

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un acumulador electroquímico de litio de arquitectura denominada bipolar específica que comprende, como sustratos colectores de corriente entre dos celdas adyacentes, sustratos de un material específico, que permite usar un amplio panel de materiales de electrodo positivo y de electrodo negativo.

10 El campo de la invención puede definirse así como el de los dispositivos de almacenamiento de energía, en particular el de los acumuladores electroquímicos.

15 **Estado de la técnica anterior**

Los dispositivos de almacenamiento de energía son clásicamente acumuladores electroquímicos que funcionan según el principio de las celdas electroquímicas aptas para suministrar una corriente eléctrica gracias a la presencia en cada una de ellas de un par de electrodos (respectivamente, un ánodo y un cátodo) separado por un electrolito, comprendiendo los electrodos materiales específicos aptos para reaccionar según una reacción de oxidación-reducción, por medio de la cual existe producción de electrones en el origen de la corriente eléctrica y producciones de iones que circularán de un electrodo a otro a través de un electrolito.

Entre los acumuladores que cumplen este principio en la actualidad los más usados son los siguientes:

25 * acumuladores Ni-MH que usan hidruro metálico y oxihidróxido de níquel como materiales de electrodo;

* acumuladores Ni-Cd que usan cadmio y oxihidróxido de níquel como materiales de electrodo;

30 * acumuladores de ácido-plomo que usan plomo y óxido de plomo PbO_2 como materiales de electrodo;

* acumuladores de iones de Li que usan clásicamente, en todo o en parte, materiales litiados como materiales de electrodo.

35 Desde hace algunos años, los acumuladores de iones de Li han destronado ampliamente a los otros acumuladores mencionados anteriormente debido a la mejora continua de los rendimientos de los acumuladores de iones de Li en términos de densidad de energía. En efecto, los acumuladores de iones de litio permiten obtener densidades de energía másica y de volumen (que pueden ser superiores a 180 Wh.kg^{-1}) netamente superiores a las de los acumuladores Ni-MH y Ni-Cd (que pueden ir de 50 y 100 Wh.kg^{-1}) y de ácido y plomo (que pueden ir de 30 a 35 Wh.kg^{-1}). Además, los acumuladores de iones de Li pueden presentar una tensión nominal de celda superior a la de otros acumuladores (por ejemplo, una tensión nominal del orden de 3,6 V para una celda que aplica como materiales de electrodo el par $LiCoO_2$ /grafito frente a una tensión nominal del orden de 1,5 V para los otros acumuladores mencionados anteriormente).

45 Por sus propiedades intrínsecas, los acumuladores de iones de Li demuestran ser así especialmente interesantes para los campos en los que la autonomía es un criterio primordial, tal como sucede en los campos de la informática, el vídeo, la telefonía, transportes como los vehículos eléctricos, los vehículos híbridos, o incluso campos médicos, espaciales y de la microelectrónica.

50 Desde un punto de vista funcional, los acumuladores de iones de litio funcionan según el principio de la intercalación-desintercalación del litio en los electrodos constitutivos de las celdas electroquímicas del acumulador.

Más exactamente, la reacción en el origen de la producción de corriente (es decir, cuando el acumulador está en modo de descarga) hace intervenir la transferencia, por medio de un electrolito conductor de iones de litio, de cationes litio provenientes de un electrodo negativo que llegan para intercalarse en la red aceptora del electrodo positivo, mientras que electrones obtenidos de la reacción en el electrodo negativo alimentarán el circuito exterior al que están unidos los electrodos positivo y negativo.

60 Para este tipo de acumulador, se presenta la idea de realizar un acumulador que comprende una pluralidad de celdas electroquímicas montadas en serie, con el fin de aumentar la tensión global del acumulador, buscando limitar la masa y el volumen del mismo.

Una arquitectura apropiada para poner en serie celdas electroquímicas, sin perjudicar la masa y el volumen del acumulador resultante, es la arquitectura denominada "bipolar", consistente en apilar varias celdas electroquímicas separadas unas de otras por un sustrato colector de corriente, estando ocupada una cara de este sustrato por un electrodo de una celda mientras que la cara opuesta de este sustrato está ocupada por un electrodo de signo opuesto de una celda adyacente. Este tipo de arquitectura permite reducir la resistencia eléctrica del conjunto con

respecto a un acumulador, que estará compuesto por una pluralidad de celdas unidas entre sí por conectores exteriores.

Esta arquitectura bipolar permite igualmente limitar las masas y volúmenes inútiles.

5 Se describen ejemplos de acumuladores de arquitectura bipolar respectivamente en el documento US-5.162.172 y el documento US 5.432.028.

10 En el documento US 5.162.172, el sustrato colector de corriente está constituido por dos placas soldadas, respectivamente una placa que forma la placa positiva, que puede ser de acero recubierto o de un metal refractario, tal como molibdeno, y una placa negativa.

En el documento US 5.432.028, el sustrato colector de corriente puede ser de molibdeno.

15 Los documentos EP 2.073.300 A2, WO 2006/061696 A2, US 2002/037457 A1, FR 2.713.403 A1 y US 6.911.280 B1 describen acumuladores electroquímicos de la técnica anterior.

20 Sin embargo, este tipo de arquitectura impone que los materiales de electrodo positivo y de electrodo negativo sean compatibles con el material del sustrato colector de corriente mencionado anteriormente, es decir, que los materiales de electrodo no deben ser aptos para formar una aleación con el material del sustrato colector de corriente, durante el funcionamiento del acumulador.

25 Los autores de la presente invención se fijan así como objetivo proponer acumuladores de arquitectura bipolar que comprenden sustratos colectores de corriente que separan las celdas adyacentes del acumulador en un material tal que permita el uso de un amplio panel de materiales de electrodos positivo y negativo, sin que ello plantee problemas de compatibilidad.

Exposición de la invención

30 Los autores de la presente invención han descubierto, de manera sorprendente, que al usar cobre o una aleación de cobre para constituir dichos sustratos colectores de corrientes, es posible usar un amplio panel de materiales de electrodo positivo y negativo.

35 Así, la invención se refiere a un acumulador electroquímico de litio que comprende al menos una primera celda electroquímica y al menos una segunda celda electroquímica separadas una de la otra por un sustrato colector de corriente, sustrato que soporta en una primera cara un electrodo de dicha primera celda electroquímica y en una segunda cara opuesta a dicha primera cara un electrodo de signo opuesto al de dicha segunda celda electroquímica, comprendiendo cada celda un electrodo positivo y un electrodo negativo separados por un electrolito, caracterizado porque:

40 - dicho sustrato colector de corriente es de cobre o de aleación de cobre;

- el electrodo negativo puede comprender un material elegido entre:

45 * compuestos de óxidos metálicos de fórmula M_xO_y con M representando un elemento elegido entre Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W y mezclas de los mismos, siendo x e y números enteros positivos elegidos de tal manera que la carga total de cationes compensa la carga total de aniones, de forma que el compuesto sea eléctricamente neutro;

50 * litio metálico o una aleación que comprende litio metálico;

* estaño metálico; y

* mezclas de los mismos; y

55 - el electrodo positivo puede comprender un material elegido entre:

* azufre elemental;

* compuestos de sulfuros; y

60 * mezclas de los mismos.

Antes de entrar más en detalle en la descripción de esta invención, se precisan las definiciones siguientes.

65 Por electrodo positivo se entiende, clásicamente, en lo que antecede y en lo que se indica a continuación, el electrodo que hace la función de cátodo, cuando el generador suministra corriente (es decir cuando está en proceso

de descarga) y que hace la función de ánodo cuando el generador está en proceso de carga.

Por electrodo negativo se entiende, clásicamente, en lo que antecede y en lo que se indica a continuación, el electrodo que hace la función de ánodo, cuando el generador suministra corriente (es decir cuando está en proceso de descarga) y que hace la función de cátodo cuando el generador está en proceso de carga.

Según la invención, el electrodo positivo comprende un material elegido entre azufre elemental y compuestos de sulfuros.

Por azufre elemental, se precisa que se entiende el elemento azufre no combinado con uno o varios elementos químicos.

A modo de ejemplos de óxidos de metales de transición litiados en su caso, se pueden citar óxidos mixtos de titanio y de litio, tales como $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, óxidos mixtos de vanadio y de litio, tales como LiV_3O_8 u óxidos de vanadio tales como V_2O_5 .

A modo de ejemplos de molibdatos de metales de transición litiados en su caso, se pueden citar molibdatos de hierro, tales como $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

A modo de ejemplos de fosfatos de metales de transición litiados en su caso, se puede citar FePO_4 .

A modo de compuestos de sulfuros, se puede citar:

- polisulfuros de litio de fórmula general Li_2S_n , siendo n un número entero que va de 2 a 8;

- polisulfuros orgánicos de fórmula R_2S_n con R correspondiente a un grupo alquilo, por ejemplo un grupo alquilo que comprende de 2 a 6 átomos de carbono, o a un grupo arilo y siendo n un número entero que va de 2 a 8;

- compuestos organosulfurados del tipo poli(disulfuro de carbono) de fórmula $(\text{CS}_2)_n$ siendo n un número entero que va de 2 a 8.

Según la invención, el electrodo negativo comprende un material elegido entre:

* litio metálico o una aleación que comprende litio metálico;

* estaño metálico; y

* mezclas de los mismos.

Por litio metálico, se entiende el elemento litio no combinado con uno o varios elementos químicos.

Por aleación que comprende litio metálico, se entiende una mezcla que comprende litio metálico combinado con otro elemento, tal como Al, Si, Sn, C (por ejemplo LiC_6).

Por estaño metálico, se entiende el elemento estaño no combinado con uno o varios elementos químicos.

Se entiende que el material de electrodo negativo debe ser diferente del material de electrodo positivo.

Según una forma de la invención preferida en particular, el electrodo positivo comprende azufre elemental y el electrodo negativo comprende litio metálico o una aleación que comprende litio metálico.

Los acumuladores que incluyen un par de electrodos semejante en sus celdas electroquímicas presentan las ventajas siguientes:

- permiten alcanzar densidades de energía muy importantes, que pueden ser superiores a 300 Wh.kg^{-1} y una tensión global de acumulador adaptada a la aplicación planteada interviniendo en el número de celdas electroquímicas constitutivas del acumulador;

- presentan, por la constitución de los electrodos, un sistema de protección intrínseco de las celdas electroquímicas frente a sobrecargas.

En relación con la primera ventaja mencionada anteriormente, al apilar el número de celdas electroquímicas apropiado, es posible así obtener una tensión global de acumulador (por ejemplo 240 V) y una densidad de energía muy importante (por ejemplo, del orden de 400 Wh.kg^{-1}), siendo el número de celdas para apilar, con el fin de obtener una densidad de energía dada, menor que los sistemas de la técnica anterior tales como los que funcionan con el par de electrodos $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (para el que la densidad de energía se aproxima únicamente a 60 Wh.kg^{-1}

¹⁾, lo que puede reducir la masa del acumulador. Los acumuladores de la invención pueden así ser especialmente interesantes para campos de aplicación tales como el campo de los vehículos eléctricos.

5 En relación con la segunda ventaja mencionada anteriormente, ésta se desprende del hecho de que el azufre constitutivo del electrodo positivo es apto para garantizar un mecanismo intrínseco de protección frente a los fenómenos de sobrecarga, del que el azufre es capaz durante los procesos de carga de generar compuestos de tipo polisulfuro de litio, que responden sobre todo a la fórmula Li_2S_n , con n pudiendo ir de 2 a 8.

10 Este compuesto, una vez formado, asegurará, en el electrolito el papel de lanzadera redox, lo que significa, en otros términos, que este compuesto experimentará, para un potencial determinado, una oxidación en uno de los electrodos de la celda para proporcionar una forma oxidada de este compuesto, experimentando esta forma oxidada a su vez una reducción en el electrodo de signo opuesto de la misma celda para proporcionar una forma reducida, siendo esta forma reducida susceptible a continuación de ser oxidada en el electrodo de polaridad inversa. Para el potencial determinado mencionado anteriormente, se implementa un equilibrio, que conlleva el consumo del compuesto en un electrodo y su regeneración en el electrodo de signo opuesto (de ahí el nombre de lanzadera redox). Al producirse estas reacciones a potencial constante, este fenómeno de consumo/regeneración de este compuesto conlleva una estabilización de la tensión de celda, desde que se implementa este mecanismo.

20 Más exactamente, este mecanismo de lanzadera redox interviene a un potencial que se sitúa entre 2,4 y 2,5 V (expresándose este potencial con respecto al potencial Li^+/Li), lo que significa que la tensión de celda durante el proceso de carga se estabiliza a este potencial, y con independencia de cuál sea el tiempo de carga manejado. Para este par de electrodos dispuestos en los acumuladores de la invención, esta tensión de celda es perfectamente tolerable sin que perjudique la integridad de los elementos constitutivos de la celda.

25 En efecto, la tensión de celda, gracias a la acción del compuesto del tipo polisulfuro de litio, se estabiliza a un valor inferior a un valor de tensión, para el cual dicha celda se encuentra en estado de sobrecarga, y ello con independencia de cuál sea el tiempo de carga, lo que significa que, durante las operaciones de carga, ya no existe riesgo de que estas celdas se encuentren en estado de sobrecarga y, como consecuencia, de degradación de los elementos de esta celda debido a esta sobrecarga.

30 Por este motivo, debido a la estabilización de la tensión de celda gracias a la acción de los compuestos del tipo polisulfuro de litio, la carga de las celdas, cuya tensión nominal no es alcanzada puede mantenerse, sin que este hecho afecte a las celdas para las cuales se alcanza la carga. Se obtiene así, a final de carga, un acumulador en el que cada una de las celdas presenta el mismo estado de carga a final de ciclo y cuya tensión global está así perfectamente definida.

35 Así pues no hay ya necesidad de usar sistemas electrónicos de control de carga de las diferentes celdas constitutivas del acumulador, siendo la protección frente a los fenómenos de sobrecarga intrínseca a la constitución de las celdas y no a sistemas externos. Se desprende, con respecto a los acumuladores que usan sistemas de control, una reducción de los acumuladores y además, la desaparición de las preocupaciones por el fallo del sistema de control que pudiera producirse.

40 Finalmente, la acción del compuesto del tipo polisulfuro de litio puede ser eficaz también, cuando al menos una de las celdas electroquímicas del acumulador se caracteriza por un fallo que se materializa por un aumento de la tensión de celda sin recarga eficaz de los electrodos, lo que perjudicaría a las celdas de alrededor. Con los compuestos del tipo polisulfuro de litio, la tensión de celda de las celdas defectuosas se estabiliza a un valor que va clásicamente de 2,4 a 2,5 V (lo que corresponde al potencial para el cual se implementa el mecanismo de lanzadera redox del aditivo), pudiendo las otras celdas no defectuosas continuar cargándose.

50 Tal como se ha mencionado anteriormente, el sustrato colector de corriente soporta en una primera cara un electrodo de dicha primera celda electroquímica y, en una segunda cara opuesta a dicha primera cara, un electrodo de signo opuesto de dicha segunda celda electroquímica, lo que significa, en otros términos, que el sustrato colector de corriente soporta en una primera cara un electrodo positivo de dicha primera celda electroquímica, y en una segunda cara opuesta a dicha primera cara un electrodo negativo de dicha segunda celda electroquímica o a la inversa.

55 En el caso de la figura de los acumuladores de la invención, es necesario así que el material constitutivo del sustrato colector de corriente sea estable tanto con respecto al azufre elemental que entra en la composición del electrodo positivo como del litio metálico que entra en la composición del electrodo negativo.

60 Un sustrato colector de corriente de acuerdo con la invención a base de cobre o de aleación de cobre responde a las condiciones de estabilidad mencionadas anteriormente.

65 Gracias al par de electrodos constitutivos de las celdas electroquímicas de los acumuladores de la invención, no es necesario recurrir a sustratos colectores de corriente de estructura compleja, tal como puede ser el caso de los acumuladores de arquitectura bipolar de la técnica anterior, en los que, por motivos de estabilidad en relación con

los materiales de electrodo, el sustrato colector de corriente presenta una estructura bifacial, en la que cada cara está constituida por un material distinto de la otra cara.

El electrolito es preferentemente un electrolito líquido que comprende una sal de litio.

5 Así, por ejemplo, el electrolito líquido puede incluir un disolvente o una mezcla de disolventes de tipo carbonato, tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno, dimetilcarbonato o dietilcarbonato, y/o un disolvente o mezcla de disolventes del tipo éter, tales como dimetoxietano, dioxolano, dioxano, tetraetilenglicoldimetiléter (conocido por la abreviatura TEGDME) y mezclas de los mismos en los que se disuelve una sal de litio.

10 A modo de ejemplos, la sal de litio puede elegirse en el grupo constituido por LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, bistrifluorometilsulfonilimida de litio (conocido por la abreviatura LiTFSI) $\text{LiN}[\text{SO}_2\text{CF}_3]_2$ y mezclas de los mismos.

15 El uso de un electrolito líquido permite ventajosamente asegurar una buena difusión del aditivo polisulfuro de litio de un electrodo al otro y así una protección eficaz contra la sobrecarga de celda, incluso en el caso de regímenes de carga elevados.

20 El electrolito líquido mencionado anteriormente puede ser conducido, en las celdas electroquímicas de los acumuladores de la invención, a impregnar un separador, que está dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo de la celda electroquímica.

Este separador puede ser de un material poroso, tal como un material polimérico apto para recibir en su porosidad el electrolito líquido.

25 A modo de ejemplo, el polímero puede comprender poli(acrilonitrilo), poli(óxido de etileno), poli(fluoruro de vinilideno), un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno u otro polímero convertido en conductor iónico por gelificación en presencia de un electrolito líquido. La sal de litio puede responder a la misma definición que la proporcionada anteriormente.

30 Cuando la primera celda y/o la segunda celda está situada en el extremo del acumulador (es decir, constituye la celda situada en el extremo del apilamiento), esta primera y/o segunda celda contiene, además de un electrodo depositado en una cara de un sustrato colector de corriente cuya cara opuesta está ocupada por un electrodo de signo opuesto de la celda adyacente, un electrodo de signo opuesto depositado en una primera cara de un sustrato colector de corriente, no estando la cara opuesta a dicha primera cara ocupada por un electrodo de una celda adyacente, teniendo en cuenta que dicha primera celda y/o segunda celda constituye la última celda del apilamiento. El sustrato colector de corriente en el que una sola cara está ocupada por un electrodo puede ser también ventajosamente de cobre o aleación de cobre, aunque puede ser igualmente de otro metal o aleación metálica.

40 Los acumuladores de acuerdo con la invención están adaptados especialmente a productos que necesitan arquitecturas de integración compactas (como, por ejemplo, en los sistemas incorporados y los sistemas autónomos), en los que se requiere una energía importante. Este tipo de exigencias puede encontrarse en los campos de los productos que necesitan una alimentación autónoma, como es el caso de los campos de la informática, el vídeo, la telefonía, transportes tales como los vehículos eléctricos y los vehículos híbridos o incluso los campos médicos, espaciales y de la microelectrónica.

A continuación se describirá la invención en referencia a la forma de realización particular definida seguidamente con relación a las figuras anexas.

50 Breve descripción de los dibujos

La figura única representa un acumulador de acuerdo con la invención según una forma de realización en particular.

55 Exposición detallada de formas de realización particulares

El ejemplo presentado a continuación ilustra la preparación de un acumulador de acuerdo con la invención representado en la figura única en anexo, estando este acumulador compuesto por un apilamiento de una primera celda electroquímica y de una segunda celda electroquímica separadas por un sustrato colector de corriente de cobre denominado "bipolar", comprendiendo cada celda respectivamente un electrodo positivo que comprende azufre elemental y un electrodo negativo que comprende litio metálico separados por un electrolito.

1) Realización del electrodo positivo denominado "electrodo positivo periférico"

Un electrodo positivo de la composición siguiente:

65 * 80% en masa de azufre elemental

* 10% en masa de negro de carbono súper P

* 10% en masa de polifluoruro de vinilideno (PVDF)

5 se prepara según el protocolo siguiente:

- peso de polvos de azufre elemental y de negro de carbono por separado;

10 - preparación de una solución de N-metilpirrolidona (NMP) que comprende PVDF;

- adición progresiva en dicha solución de los polvos mencionados anteriormente procediendo a una mezcla por agitación mecánica;

15 - después de la obtención de una mezcla homogénea, impregnación con ayuda de una rasqueta micrométrica de una cara de una lámina de cobre de 20 μm de grosor con dicha mezcla de manera que se obtenga una capa que presente 100 μm de grosor;

20 - primer secado de la capa así depositada en una estufa a 55°C durante 24 horas, de manera que se obtenga la evaporación de la NMP;

- segundo secado de la capa a 50°C durante 48 horas, para eliminar todas las trazas de agua residual, por medio de lo cual la capa resultante constituye el electrodo positivo, presentando esta capa un grosor de 15 μm .

25 2) Realización del electrodo negativo denominado "electrodo negativo periférico"

El electrodo negativo periférico se prepara por laminación en caliente de una hoja de litio metálico de un grosor de 135 μm en una lámina de cobre que hace la función de sustrato colector de la corriente.

30 3) Realización del sustrato denominado "sustrato bipolar"

El sustrato bipolar se prepara implementando el protocolo operativo expuesto en el párrafo 1) anterior en una primera cara de una lámina de cobre de 20 μm de grosor y el protocolo operativo expuesto en el párrafo 2) anterior en una segunda cara de la misma lámina, siendo esta segunda cara opuesta a dicha primera cara.

35 4) Realización del apilamiento

El acumulador representado en la figura única se realiza en dos etapas.

40 Una primera etapa, realizada en atmósfera no controlada, consiste en colocar según una configuración de acuerdo con la representada en la figura 1 el electrodo positivo periférico, el sustrato bipolar y el electrodo negativo periférico en dos juntas de polietileno en forma de U, dejando una cara del generador abierta, seguida de una etapa de compresión en caliente del conjunto de manera que se asegure la estanqueidad del acumulador.

45 Una segunda etapa, realizada en atmósfera inerte, consiste en introducir, por la cara abierta, en las dos celdas entre el electrodo positivo y el electrodo negativo un separador de polietileno/polipropileno impregnado de un electrolito líquido a base de bistrimetilsulfonilimida de litio LiTFSI (1 mol.L⁻¹) en solución en una mezcla 50/50 en volumen de tetraetilenglicoldimetiléter (TEGDME)/dioxolano.

50 A continuación se cierra la cara abierta por medio de otras dos juntas de polietileno.

Como salida de estas diferentes etapas, se obtiene, de acuerdo con lo que se representa en la figura única, un acumulador electroquímico de litio que comprende:

55 - una primera celda electroquímica 1 que comprende un electrodo positivo periférico 3 que comprende azufre elemental depositado en un sustrato conductor de cobre 5 y, enfrente, un electrodo negativo 7 que comprende litio metálico depositado en una primera cara de un sustrato conductor de cobre 9, estando dicho electrodo negativo y dicho electrodo positivo separados uno del otro por un separador 11 impregnado de un electrolito tal como se define anteriormente; y

60 - una segunda celda electroquímica 13 que comprende un electrodo negativo periférico 15 que comprende litio metálico depositado en un sustrato conductor de cobre 17 y, enfrente, un electrodo positivo 19 que comprende azufre elemental depositado en una segunda cara de dicho sustrato conductor de cobre 9, siendo dicha segunda cara opuesta a dicha primera cara, estando dicho electrodo negativo y dicho electrodo positivo separados uno del otro por un separador 21 impregnado de un electrolito tal como se define anteriormente.

65

REIVINDICACIONES

1. Acumulador electroquímico de litio que comprende al menos una primera celda electroquímica (1) y al menos una segunda celda electroquímica (13) separadas una de la otra por un sustrato colector de corriente (9), sustrato que soporta en una primera cara un electrodo (7) de dicha primera celda electroquímica y en una segunda cara opuesta a dicha primera cara un electrodo de signo opuesto (19) de dicha segunda celda electroquímica, comprendiendo cada celda un electrodo positivo (3, 19) y un electrodo negativo (7, 15) separados por un electrolito (11, 21), caracterizado porque:
- 5
- 10 - dicho sustrato colector de corriente (9) es de cobre o de aleación de cobre;
- el electrodo negativo (7, 15) comprende un material elegido entre:
- 15 * compuestos de óxidos metálicos de fórmula M_xO_y con M representando un elemento elegido entre Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W y mezclas de los mismos, siendo x e y números enteros positivos elegidos de tal manera que la carga total de los cationes compensa la carga total de los aniones, de forma que el compuesto sea eléctricamente neutro;
- * litio metálico o una aleación que comprende litio metálico;
- 20 * estaño metálico; y
- * mezclas de los mismos; y
- 25 - el electrodo positivo (3, 19) comprende un material elegido entre:
- * azufre elemental;
- 30 * compuestos de sulfuros;
- y mezclas de los mismos.
2. Acumulador según la reivindicación 1, en el que:
- 35 * el electrodo positivo (3, 19) comprende azufre elemental; y
- * el electrodo negativo (7, 15) comprende litio metálico o una aleación que comprende litio metálico.
3. Acumulador según la reivindicación 1 ó 2, en el que el electrolito (11, 21) es un electrolito líquido que comprende una sal de litio.
- 40 4. Acumulador según la reivindicación 3, en el que la sal de litio se elige entre $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_3$, $LiN(C_2F_5SO_2)$, bistrifluorometilsulfonilimida de litio $LiN[SO_2CF_3]_2$ y mezclas de los mismos.
- 45 5. Acumulador según la reivindicación 3 ó 4, en el que el electrolito (11, 21) comprende uno o varios disolventes de la familia de los carbonatos y/o de la familia de los éteres.

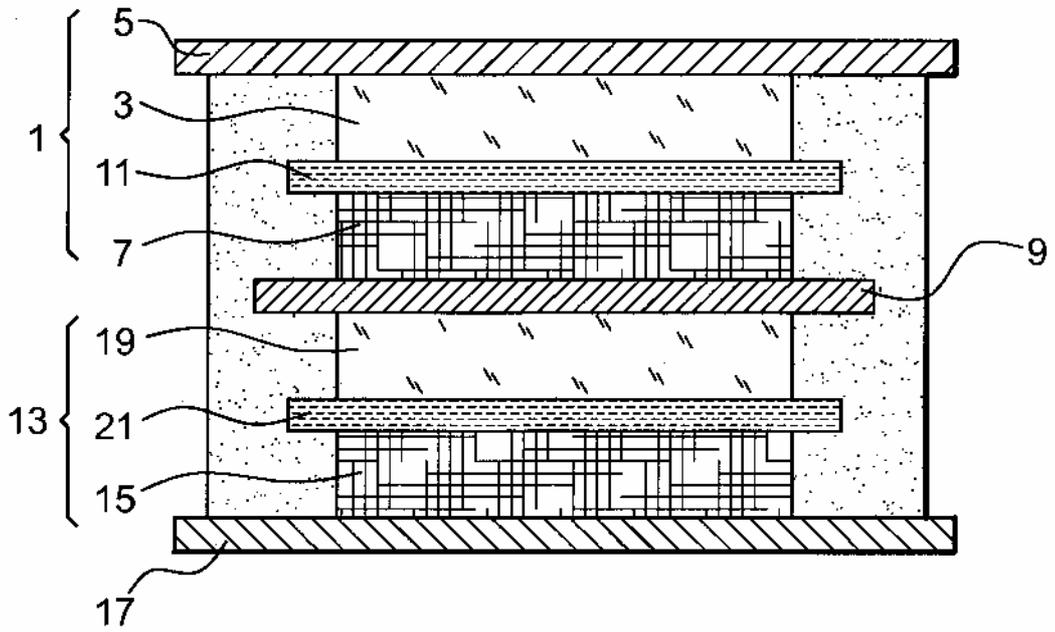


FIG. 1