

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 482 607**

51 Int. Cl.:

H01M 2/26	(2006.01) H01M 4/72	(2006.01)
H01M 4/58	(2010.01) H01M 10/0585	(2010.01)
H01M 4/66	(2006.01) H01M 6/00	(2006.01)
H01M 4/74	(2006.01)	
H01M 4/04	(2006.01)	
H01M 10/0525	(2010.01)	
H01M 4/485	(2010.01)	
H01M 2/08	(2006.01)	
H01M 4/131	(2010.01)	
H01M 4/136	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2011** **E 11724676 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014** **EP 2583332**

54 Título: **Colector de corriente con medios de estanqueidad integrados, batería bipolar que comprende tal colector**

30 Prioridad:

16.06.2010 FR 1054773

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.08.2014

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:

CHAMI, MARIANNE

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 482 607 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

Colector de corriente con medios de estanqueidad integrados, batería bipolar que comprende tal colector

5 **Campo técnico**

La presente invención con respecto al campo de los generadores electroquímicos de litio, que funcionan según el principio de inserción o extracción, o dicho de otro modo intercalación-desintercalación, de litio en al menos un electrodo.

10 La presente invención se refiere, más particularmente, a un acumulador electroquímico de litio que comprende al menos un colector de corriente de función bipolar, también llamado batería bipolar: en dicha batería bipolar, el colector bipolar soporta, en cada una de sus caras opuestas, uno de los dos materiales de electrodo de signo opuesto, es decir con un cátodo (electrodo positivo) soportado por una de las caras y un ánodo (electrodo negativo) soportado por la otra de las caras opuestas.

La invención pretende mejorar la estanqueidad de los generadores electroquímicos frente al electrolito y, en particular, mejorar la estanqueidad de una batería bipolar frente al electrolito en forma líquida.

20 **Técnica anterior**

La arquitectura de las baterías de iones de litio convencionales es una arquitectura que se puede calificar de monopolar, ya que cuenta con una sola celda electroquímica que comprende un ánodo, un cátodo y un electrolito. Se conocen varios tipos de geometría de arquitectura monopolar:

- 25 - una geometría cilíndrica tal como se divulga en la solicitud de patente US 2006/0121348,
- una geometría prismática tal como se divulga en las patentes US 7348098, US 7338733;
- 30 - una geometría en apilamiento tal como se divulga en las solicitudes de patente US 2008/060189, US 2008/0057392 y la patente US 7335448.

Una arquitectura monopolar se realiza mediante bobinado. El bobinado está constituido por un colector de corriente sobre el que se deposita de forma continua un material de electrodo positivo (cátodo), un separador de material polimérico o cerámico que se intercala con un material de electrodo negativo (ánodo) depositado a su vez sobre otro colector de corriente. Esta arquitectura monopolar tiene como ventaja principal tener una gran superficie activa de material, pero la diferencia de potencial está limitada al valor unitario de la diferencia de potencial entre los dos materiales de electrodo utilizados, el cual también es el caso de la geometría en apilamiento.

40 Para aumentar el potencial medio de un acumulador de iones de litio monopolar mientras se conserva una densidad de energía comparable, se conoce la realización de una batería con una pluralidad de celdas electroquímicas en serie. La arquitectura de la batería se califica de este modo de bipolar, ya que comprende un cátodo de una celda y un ánodo de una celda adyacente que están soportados sobre un mismo colector de corriente en forma de una placa, calificado a su vez de electrodo bipolar. La arquitectura de una batería bipolar corresponde de este modo a la

45 puesta en serie de varios acumuladores monopolares por medio de los electrodos o colectores de corriente bipolares, con sin embargo la ventaja de tener una resistencia eléctrica reducida con respecto a acumuladores monopolares conectados en serie mediante conectores exteriores. Pueden mencionarse, en este caso, numerosas solicitudes de patentes o patentes que se refieren a dichas baterías bipolares, tales como US 7279248, US 7220516, US 7320846, US 7163765, WO 03/047021, WO 2006/061696 y US 7097937.

50 Las ventajas subsiguientes de una batería bipolar son tener una masa reducida y no comprender volúmenes inútiles.

La principal dificultad de diseño de una batería bipolar es la realización de compartimentos perfectamente estancos al electrolito, en general en forma líquida, unos frente a otros. En efecto, una mala estanqueidad conlleva un mal funcionamiento de la batería bipolar.

Esto es corroborado, por otro lado, por el hecho de que la mayoría de la bibliografía de patentes que se refiere al campo de las baterías de iones de litio bipolares, se refiere a soluciones de estanqueidad para evitar las fugas del electrolito de un compartimento a otro (cortocircuitos iónicos).

60 Entre las solicitudes de patente o patentes ya mencionadas anteriormente, puede mencionarse la patente US 7220516 que describe una solución con una película adhesiva flexible 5, 6, pegada a la periferia del colector bipolar. Puede mencionarse también la patente US 7320846 que describe una solución de revestimiento de los colectores 4 y electrolitos 6 en una resina 10. Puede mencionarse también la patente US 7163765 que describe una solución de estanqueidad con tirantes 9 mixtos de poliamida/PP dispuestos entre colectores bipolares, estando la poliamida soldada directamente a la periferia de los colectores a distancia de las celdas). La patente US 7097937 propone, por

su parte, una solución de estanqueidad doble ya que una barrera interior 14, 22 de fluoropolímero está dispuesta en la periferia del colector bipolar 11 y un marco exterior 18, 23 de elastómero está dispuesto en el exterior de la barrera 14, 22 sobre y alrededor del colector bipolar con eventualmente la disposición de un anillo suplementario 15 de elastómero en el colector 11. Finalmente, puede mencionarse la solicitud de patente EP 2073300 a nombre de la solicitante que propone una solución según la cual las dimensiones de las placas se incrementan una con respecto a la otra adyacente y las juntas de estanqueidad interpuestas entre las placas interconectoras están desplazadas transversalmente para que dos juntas no se encuentren en línea recta una con respecto a la otra según el eje de apilamiento de las celdas.

10 El documento WO 2007/118281 A1 describe un colector de corriente para generador electroquímico de litio.

De este modo, pueden resumirse de la siguiente manera las soluciones ya previstas para mejorar la estanqueidad de los compartimentos entre sí frente al electrolito en una batería bipolar de iones de litio:

- 15 - realización sistemática del colector de corriente bipolar también llamado electrodo bipolar en forma de una placa,
- utilización de colas o resinas diversas en la periferia de la placa,
- aumento del formato de placa de colector de corriente bipolar para crear una barrera suplementaria al electrolito.

20 El objetivo de la invención es proponer una solución diferente de las ya previstas para mejorar la estanqueidad de los compartimentos entre sí frente al electrolito en una batería bipolar de iones de litio.

25 Otro objetivo de la invención es proponer otra solución de estanqueidad de los compartimentos entre sí frente al electrolito en una batería bipolar de iones de litio, que sea sencilla de realizar.

Exposición de la invención

30 Para ello, la invención tiene por objeto un dispositivo para generador electroquímico de litio, caracterizado porque comprende una banda de material aislante eléctrico que comprende al menos un polímero y una rejilla metálica o una lámina metálica en relieve, que forma un colector de corriente, alojada en la banda aflorando por sus dos caras, estando la periferia de la banda desprovista de la rejilla o de la lámina en relieve y estando al menos una de las dos partes aflorantes de la rejilla o de la lámina en relieve recubierta por un electrodo de material de inserción de litio.

35 Por "aflorante" por estas dos caras, se entiende en este caso y en el marco de la invención que una parte al menos de la lámina o de la rejilla metálica emerge en la superficie de la banda y que hay una continuidad de conducción eléctrica por continuidad de materia del material que forma la lámina o rejilla en el grosor de la banda.

40 De este modo, según la invención, se integran de alguna manera los medios de estanqueidad de una pieza cuya función es ser un colector de corriente. Dicho de otro modo, se define de alguna manera un nuevo semiproducto de una batería que integra a la vez:

- 45 - el colector de corriente que, cuando es bipolar, garantiza la conducción eléctrica entre el cátodo de una celda y el ánodo de una celda electroquímica adyacente, es decir apilada inmediatamente debajo o encima,
- una zona periférica exclusivamente de materiales aislantes eléctricos que participa una vez ensamblada en la realización de la estanqueidad a los electrolitos de la batería. Es evidente que, en el marco de la invención, el experto en la materia procura definir un o varios materiales aislantes (polímero(s)) que no fluyen en las gamas de temperatura de funcionamiento de una batería bipolar.

50 Un dispositivo según la invención puede tener un grosor comprendido entre 10 y 100 μm , preferentemente entre 25 y 50 μm .

55 Un dispositivo según la invención puede tener cualquier forma geométrica, tal como una sección de forma poligonal, por ejemplo un rectángulo o un cuadrado, con una zona desprovista de rejilla o de lámina, tal como se ha definido anteriormente, dispuesta en la periferia.

60 Pueden preverse dimensiones planares de longitud comprendida entre 40 y 70 cm, típicamente del orden de 50 cm, y de anchura comprendida entre 10 y 25 cm, típicamente del orden de 15 cm. La zona periférica desprovista de lámina o de rejilla según la invención puede formar ventajosamente un marco de anchura comprendida entre 1 mm y 10 cm, más particularmente entre 3 mm y 12 mm, típicamente del orden de 5 mm. De este modo, la zona periférica desprovista de lámina o de rejilla según la invención puede representar una superficie inferior al 25% de la superficie total del dispositivo, preferentemente inferior al 20%, más preferentemente inferior al 15%.

65 De este modo, el semiproducto mixto colector de corriente/zona de estanqueidad periférica propuesto según la invención es una ruptura tecnológica con lo que se había propuesto hasta la fecha y que consistía en realizar

sistemáticamente el colector en forma de una placa y añadir una junta de estanqueidad sobre ella. El dispositivo según la invención permite, por lo tanto, simplificar la estanqueificación propiamente dicha y aportar un fuerte ahorro en masa (debido a la supresión de placa como colector) y, gracias a ello en rendimiento. En efecto, a igual masa, la densidad de energía de una batería según la invención aumenta y, por lo tanto, se obtienen mejores prestaciones para dicha batería. Además, estando mejorada la estanqueidad de la batería, la batería es más eficaz.

Según una variante, el polímero mayoritario que constituye la banda es una poliolefina.

La banda puede comprender al menos otro polímero, estando dicho otro polímero interpuesto entre la poliolefina y el colector de corriente para mejorar la adhesión entre ellos.

Según otra variante, el otro polímero puede seleccionarse entre un poliéster o un poliuretano.

La banda puede comprender, además, al menos un promotor de adherencia, estando dicho promotor de adherencia interpuesto entre la poliolefina y el colector de corriente para mejorar la adhesión entre ellos.

El polímero mayoritario que constituye la banda también puede ser una resina bicomponente, preferentemente una resina acrílica. La resina acrílica presenta, en efecto, una excelente resistencia mecánica al contacto con electrolitos carbonatados.

Según una variante, el polímero puede seleccionarse entre termoplásticos poliamida-imida (PAI), poliéter-imida (PEI), poliéter-sulfona (PES) y poliéter-éter-cetona (PEEK).

En función del tipo de materiales de electrodo de inserción de litio seleccionado, el colector de corriente formado por la rejilla o lámina en relieve metálica puede ser de aluminio o estar submetalizado en superficie con otro metal, por ejemplo de aluminio superpuesto a cobre.

La rejilla metálica puede presentar una malla regular.

El colector de corriente está, preferentemente, conformado en un marco centrado en la banda de material aislante.

Cuando el colector de corriente del dispositivo está destinado a ser bipolar, las dos partes aflorantes de la rejilla o lámina en relieve están recubiertas, cada una, por un electrodo de material de inserción de litio.

Por "electrodo de material de inserción de litio", se entiende en este caso y en el marco de la invención, un electrodo que comprende al menos un material de inserción de litio y al menos un aglutinante de polímero. Eventualmente, el electrodo puede comprender, además, un conductor electrónico, por ejemplo fibras de carbono o negro de humo.

Por "material de inserción de litio", en particular para el electrodo positivo, se entiende en este caso y en el marco de la invención, un material seleccionado entre óxidos litiados que comprenden manganeso de estructura de espinela, óxidos litiados de estructura laminar y las mezclas de estos, óxidos litiados con estructuras polianiónicas de fórmula $\text{LiM}_y(\text{XO}_2)_n$ con M representando un elemento seleccionado entre Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B y Mo, X representando un elemento seleccionado entre P, Si, Ge, S y As, y, z y n siendo números enteros positivos.

Por material de inserción de litio, en particular para el electrodo negativo, se entiende también un material seleccionado entre: Óxido de titanio litiado o no, por ejemplo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ o TiO_2 .

Más particularmente, el material de electrodo negativo puede seleccionarse entre materiales carbonados, óxidos de titanio no litiados y sus derivados y óxidos de titanio litiados tales como $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y sus derivados y una mezcla de estos.

Por "derivado litiado", se entiende en este caso y en el marco de la invención, compuestos de fórmula $\text{Li}_{(4-x_1)}\text{M}_{x_1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y $\text{Li}_4\text{Ti}_{(5-y_1)}\text{N}_{y_1}\text{O}_{12}$, donde x_1 e y_1 están comprendidos respectivamente entre 0 y 0,2 y M y N son respectivamente elementos químicos seleccionados entre Na, K, Mg, Nb, Al, Ni, Co, Zr, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Si y Mo.

Por "derivado no litiado", se entiende en este caso y en el marco de la invención, $\text{Ti}_{(5-y_1)}\text{N}_{y_1}\text{O}_{12}$, con y_1 comprendido entre 0 y 0,2 y N es un elemento químico seleccionado entre Na, K, Mg, Nb, Al, Ni, Co, Zr, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Si y Mo.

Cuando el colector de la corriente del dispositivo está destinado a ser monopolar, una sola de las dos partes aflorantes de la rejilla o lámina en relieve está recubierta por un electrodo en material de inserción de litio.

La invención también se refiere a una batería bipolar que comprende al menos dos celdas electroquímicas aplicadas una sobre otra y al menos un dispositivo descrito anteriormente con las dos partes aflorantes recubiertas, cada una, por un electrodo, en el que una de las dos partes aflorantes del colector de corriente está recubierta por el ánodo de

material de inserción de litio de una de las dos celdas y la otra de las dos partes aflorantes del colector de corriente está recubierta por el cátodo de material de inserción de litio de la otra de las dos celdas, constituyendo la periferia de la banda de al menos un polímero una zona periférica de una pared estanca a los electrolitos de las dos celdas que las rodea.

5 Dicha batería comprende, además, ventajosamente al menos un dispositivo descrito anteriormente con una sola de las partes aflorantes recubierta por un electrodo, estando la otra de las dos partes aflorantes no recubierta por un electrodo en contacto con un colector de corriente terminal.

10 Las dimensiones de los colectores de corriente se seleccionan prácticamente iguales a las de todos los electrodos.

Preferentemente, los ánodos son de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y los cátodos de LiFePO_4 .

15 La invención se refiere finalmente a un procedimiento de realización de una batería bipolar que comprende al menos dos celdas electroquímicas apiladas una sobre otra que comprenden las siguientes etapas:

a/ realización de un dispositivo descrito anteriormente con las dos partes aflorantes recubiertas, cada una, por un electrodo de material de inserción de litio y dos dispositivos de los cuales una sola de las partes aflorantes está recubierta por un electrodo de material de inserción de litio de modo que:

20 - una de las partes aflorantes del colector de corriente de uno de los dos dispositivos descritos anteriormente está recubierta por un ánodo de material de inserción de litio,

25 - una de las partes aflorantes del colector de corriente del otro de los dos dispositivos descritos anteriormente está recubierta por un cátodo de material de inserción de litio, y

30 - una de las partes aflorantes del colector de corriente del dispositivo descrito anteriormente está recubierta por un cátodo de material de inserción de litio mientras que la otra de las partes aflorantes del colector de corriente del dispositivo descrito anteriormente está recubierta por un ánodo de material de inserción de litio,

b/ apilamiento de los tres dispositivos con intercalado de un separador entre dos adyacentes, realizándose el apilamiento con intercalado de modo que:

35 - el ánodo de uno de los dos dispositivos descritos anteriormente está en frente del cátodo del dispositivo descrito anteriormente estando separados de un primer separador,

- el cátodo del otro de los dos dispositivos descritos anteriormente está en frente del ánodo del dispositivo descrito anteriormente estando separados de un segundo separador,

40 c/ aplicación de presión sobre las periferias de las tres bandas de los dispositivos unas contra otras, estando los separadores impregnados, cada uno, con un electrolito,

d/ mantenimiento de las tres bandas presionadas unas contra otras para constituir una pared estanca a los electrolitos de las dos celdas que las rodean.

45 Por "separador", se entiende en este caso y en el marco de la invención, un aislante eléctrico, conductor iónico formado por al menos un material polimérico tal como polifluoruro de vinilideno (PVDF), poliacetato de vinilo (PVA), polimetacrilato de metilo (PMMA), polioxitileno (POE), tereftalato de polietileno (PET), un polímero seleccionado entre poliolefinas, tal como polipropileno, polietileno, celulosa.

50 El electrolito según la invención, puede ser un líquido formado por una mezcla de carbonato y al menos una sal de litio. Por sal de litio, se entiende preferentemente, una sal seleccionada entre LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 y LiAsF_6 .

55 Como alternativa, el electrolito puede comprender uno o varios líquidos iónicos, a base de iones de litio, a saber una sal constituida por cationes de litio, complejados con aniones inorgánicos u orgánicos, que tiene la propiedad de estar en estado líquido a temperatura ambiente. Un líquido iónico, según la naturaleza del anión, puede ser hidrófilo o hidrófobo.

60 Como ejemplos de líquidos iónicos, pueden mencionarse líquidos iónicos a base de aniones hidrófobos como trifluorometanosulfonato (CF_3SO_3), bis(trifluorometanosulfonato imida $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ y tris(trifluorometanosulfonato) metida $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]$.

65 En lo que concierne a la etapa de impregnación del separación por el electrolito, puede preverse realizarla antes del apilamiento, es decir de haber impregnado el separador con el electrolito durante su colocación (intercalado), o una vez terminado el apilamiento según la etapa b/.

Según una realización de la invención, pueden utilizarse varios dispositivos que comprenden un electrodo en cada cara para crear n celdas electroquímicas en una batería bipolar según la invención, siendo n un número entero positivo. El número entero n puede ser, por ejemplo, igual a 13, lo que implica entonces la realización de un número igual a 12 dispositivos según la invención, cada uno con un electrodo en cada cara. Dicho de otro modo, puede realizarse una batería bipolar que comprende n celas electroquímicas apiladas individualmente unas sobre otras, realizando las etapas a/ a d/ mencionadas anteriormente con (n-1) dispositivos, cada uno con un electrodo en cada cara y dos dispositivos, en los extremos del apilamiento, cada uno con un solo electrodo en una cara.

Pueden realizarse ventajosamente y de manera sencilla las etapas c/ y d/ según dos alternativas:

- mediante la colocación del embalaje rígido de la batería bipolar,
- o mediante termosellado con ayuda de una mordaza en forma de U alrededor de las partes periféricas de las bandas de material aislante eléctrico.

El depósito de al menos un electrodo sobre una de las partes aflorantes de al menos uno de los dispositivos puede realizarse mediante una técnica de impresión habitual tal como serigrafía, heliografía, flexografía, pulverización,...

La conducción electrónica del colector de corriente según la invención en forma de rejilla o lámina en relieve puede mejorarse utilizando mallas de rejillas o relieves estrechas o una metalización en superficie de la rejilla o de la lámina en relieve.

Breve descripción de los dibujos

Otras ventajas y características serán más evidentes con la lectura de la descripción detallada, realizada a título ilustrativo en referencia a las siguientes figuras entre las cuales:

- la figura 1 es una vista esquemática en corte longitudinal de una batería bipolar de litio según el estado de la técnica,

- las figuras 2A y 2B son, respectivamente, vistas de frente y en corte de un colector de corriente bipolar utilizado en una batería bipolar de litio según el estado de la técnica,

- las figuras 3A y 3B son, respectivamente, vistas de frente y en corte de otro colector de corriente bipolar utilizado en una batería bipolar de litio según el estado de la técnica,

- las figuras 4A y 4B son, respectivamente, vistas de frente y en corte de una parte de un dispositivo según la invención desprovisto de electrodo,

- la figura 5 es una vista esquemática que ilustra un primer procedimiento de realización de una parte de un dispositivo según la invención desprovisto de electrodo mostrado en vistas de frente y en corte en las figuras 5A y 5B,

- la figura 6 es una vista esquemática que ilustra un segundo procedimiento de realización de una parte de un dispositivo según la invención desprovisto de electrodo mostrado en vistas de frente y en corte en las figuras 6A y 6B,

- la figura 7 es una vista esquemática que ilustra un tercer procedimiento de realización de una parte de un dispositivo según la invención desprovisto de electrodo mostrado en vistas de frente y en corte en las figuras 7A y 7B,

- las figuras 8A a 8D' son vistas esquemáticas que ilustran, cada una, una etapa de un procedimiento de realización de una batería polar a partir de tres dispositivos según la invención, siendo la etapa 8D' una etapa alternativa a la etapa 8D.

Exposición detallada de realizaciones particulares

En la figura 1 se ha representado una batería bipolar de iones de litio según el estado de la técnica, tal como se ilustra en la solicitud de patente WO 03/047021.

Esta batería comprende, en la parte superior, un sustrato conductor de aluminio 13 (colector de corriente terminal positivo) y una capa activa 14 a base de material de inserción de litio positivo, tal como $\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,96}\text{O}_4$ y, en la parte inferior, un sustrato conductor de aluminio 21 (colector de corriente terminal negativo) y una capa activa 20 a base de material de inserción de litio positivo, tal como $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

En esta batería, un electrodo bipolar 1, también llamado colector de corriente bipolar, comprende una capa activa

positiva 18 y una capa activa negativa 19 a uno y otro lado de un sustrato conductor de aluminio 17 en forma de una placa.

Los electrodos inferior 20 y superior 14 están separados del electrodo bipolar 1 por dos separadores 15, 19 en los que un electrolito está presente en forma líquida o de gel. La estanqueidad a los electrolitos de la batería entre las dos celdas electroquímicas adyacentes constituidas 14, 15, 16 y 18, 19, 20 está garantizada por una junta 22 que está realizada mediante un depósito de resina o de cola sobre la periferia de todos los electrodos y la placa 17.

Un colector de corriente bipolar 10 ó 17 según el estado de la técnica está, en función de los materiales de inserción de iones litio empleados para la realización de los electrodos:

- constituido por dos placas superpuestas, de las cuales una típicamente de aluminio 10AL está recubierta por un cátodo 11 y la otra típicamente de cobre 10C está recubierta por un ánodo 12 (figuras 2A y 2B),

- o constituido por una sola placa típicamente de aluminio 10AL recubierta en una de las caras por un cátodo 11 y en la otra de sus caras por un ánodo 12 (figuras 3A y 3B).

La dificultad principal que se plantea en el diseño de una batería bipolar según el estado de la técnica es la realización de compartimentos perfectamente estancos al electrolito, en general en forma líquida, unos frente a otros, tal como entre los compartimentos con las referencias 14, 15, 16 y 18, 19, 20 en la figura 1.

La realización de las juntas 22 o el aumento de las placas 10 del electrodo bipolar según el estado de la técnica para conseguirlo no son necesariamente satisfactorias.

Además, la inventora propone una solución de diseño de un colector de corriente completamente diferente.

En las figuras 5A a 7B, se han ilustrado tres procedimientos de realización diferentes de una parte 10 de un dispositivo según la invención.

Se obtiene, según cada uno de estos tres procedimientos, una rejilla o una lámina en relieve metálica 101 que forma un colector de corriente en la batería bipolar alojada en una banda 100 de material aislante que comprende al menos un polímero, la rejilla o la lámina en relieve 101 aflorando a nivel 101A en las dos caras de la banda 100, como se aprecia de manera visible en las figuras 4B, 5B, 6B, 7B. Puede verse, además, en estas figuras así como en las de cara correspondientes 4A, 5A, 6A, 7A que la rejilla o lámina en relieve 101 está conformada en un marco centrado en el interior de la banda 100 de polímero. Además, la rejilla o lámina en relieve 101 tiene una malla regular, teniendo cada malla una forma de rombo.

Según el procedimiento de la figura 5, se lleva a su temperatura de fusión un polímero, resina bicomponente o poliolefina, en forma líquida 100L, a continuación se vierte una cantidad determinada, óptima para la aplicación, del polímero fundido de este modo y, por lo tanto, en forma de solución viscosa sobre la rejilla 101 de modo que ésta aflora en la superficie, a uno y otro lado de la parte 100L de polímero constituida de este modo. El conjunto (rejilla metálica 101 y banda de polímero 100) se deja a continuación a temperatura ambiente para que el polímero se endurezca y se adhiera de este modo a la parte conductora constituida por la rejilla metálica 101 en la que se ha vertido. De este modo, la parte 10 del dispositivo según la invención presenta una rejilla metálica 101 aflorante en las dos caras de una banda 100 de polímero endurecido. Para mejorar la adhesión del polímero al colector de corriente, podrá emplearse un promotor de adherencia (a base de amina).

Según el procedimiento de la figura 6, se realiza un laminado de una rejilla metálica 101 con una lámina de polímero 100 de modo que ésta penetre en todos su grosor y que aflore en la superficie de la lámina de polímero. Preferentemente, en este caso también la rejilla 101 está conformada en un marco centrado en el interior de la lámina de polímero 100.

Según el procedimiento de la figura 7, una lámina de aluminio 101 en relieve está laminada a una banda de polímero 100 de modo que penetre completamente en el polímero 101 y que aflore en las dos caras de la banda de polímero 101.

De este modo, se obtiene, en un primer momento, la parte de soporte 10 del dispositivo según la invención obtenida (figura 8A), es decir el semiproducto mixto zona funcional de estanqueidad 100/colector de corriente 101.

Se realiza entonces el depósito de al menos un electrodo de material de inserción de litio para obtener finalmente el dispositivo según la invención.

Tal como se ilustra en la figura 8B, para realizar una batería bipolar completa, se realizan tres dispositivos distintos según la invención:

- para obtener un dispositivo 1 "bipolar", se deposita una capa 12 de material de inserción negativo de litio (ánodo),

tal como una capa de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, sobre una de las partes aflorantes 101A de la rejilla, y una capa 11 de material de inserción positivo de litio (cátodo), tal como una capa de LiFePO_4 , sobre la otra parte aflorante 101A de la rejilla 101,

- para obtener un dispositivo 1' "monopolar" positivo, se deposita únicamente una capa 11' de material de inserción positivo de litio (cátodo), tal como una capa de LiFePO_4 , sobre una de las partes aflorantes 101A de la rejilla 101,

- para obtener un dispositivo 1'' "monopolar" negativo, se deposita únicamente una capa 12'' de material de inserción negativo de litio (ánodo), tal como una capa de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, sobre una de las partes aflorantes 101A de la rejilla 101.

Para estos tres dispositivos 1, 1', 1'', las capas de electrodos están ventajosamente realizadas mediante una técnica de impresión (heliografía, flexografía o serigrafía) en la parte colectora de corriente 101, dejando metódicamente la periferia 100P de la banda 100 de polímero desprovista de cualquier electrodo. Todas las capas de electrodos 11, 12, 11', 12' y las rejillas 101 son prácticamente de las mismas dimensiones, así como todas las zonas periféricas 100P de las bandas de polímero.

Eventualmente, puede preverse una etapa de calandrado para garantizar una mejor percolación electrónica en cada electrodo.

Se apilan alineándolos entonces los dispositivos 1, 1', 1'' con el bipolar 1 entre los dos monopoles 1', 1'' y separándolos mediante una membrana aislante eléctrica y conductora iónica 3 que constituye un separador: tal como se ilustra en la figura 8C, se obtiene entonces una batería bipolar con dos celdas electroquímicas C1, C2 apiladas una sobre otra y con una zona periférica continua 100P en toda la altura.

Una vez realizado el apilamiento, se impregna cada separador con un electrolito. Como alternativa, el electrolito puede impregnar ya cada separador durante su colocación en el apilamiento.

Para realizar la estanqueidad definitiva, entre los compartimentos de dicha batería bipolar, se aplica presión sobre las periferias 100P de las tres bandas 100 de los dispositivos 1, 1', 1'' unas contra otras y se mantienen las tres bandas presionadas unas contra otras. Se constituye de este modo una pared estanca a los electrolitos 3 de las dos celdas C1, C2, que las rodea en toda la altura del apilamiento. Pueden preverse dos alternativas para realizar esta etapa de estanqueidad definitiva:

- se aplica una presión en la periferia 100P de la banda de polímero 100 de las celdas, ventajosamente con ayuda del embalaje rígido 4 de la batería (figura 8D),

- o bien se realiza un termosellado de las periferias 100P de polímero, de forma uniforme en altura, ventajosamente con ayuda de mordazas en forma de U (figura 8D').

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo (1, 1', 1'') para generador electroquímico de litio, caracterizado porque comprende una banda (100) de material aislante eléctrico que comprende al menos un polímero y una rejilla (101) o una lámina en relieve metálica, que forma un colector de corriente, alojada en la banda aflorando por sus dos caras, estando la periferia de la banda (100P) desprovista de la rejilla o lámina en relieve y estando al menos una de las dos partes aflorantes (101A) de la rejilla o lámina en relieve recubierta por un electrodo de material de inserción de litio.
2. Dispositivo (1, 1', 1'') según la reivindicación 1, en el que el polímero mayoritario que constituye la banda es una poliolefina.
3. Dispositivo (1, 1', 1'') según la reivindicación 2, en el que la banda comprende al menos otro polímero, por ejemplo seleccionado entre un poliéster o un poliuretano, estando dicho otro polímero interpuesto entre la poliolefina y el colector de corriente para mejorar la adhesión entre ellos.
4. Dispositivo (1, 1', 1'') según la reivindicación 2, en el que la banda comprende al menos un promotor de adherencia, estando dicho promotor de adherencia interpuesto entre la poliolefina y el colector de corriente para mejorar la adhesión entre ellos.
5. Dispositivo (1, 1', 1'') según la reivindicación 1, en el que el polímero mayoritario que constituye la banda es una resina bicomponente.
6. Dispositivo (1, 1', 1'') según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el colector de corriente (101) es de aluminio y/o es una rejilla (101) o lámina en relieve metalizada en superficie con otro metal.
7. Dispositivo (1, 1', 1'') según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el colector de corriente está conformado en un marco centrado en la banda de material aislante.
8. Dispositivo (1) según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las dos partes aflorantes (101A) del colector de corriente (101) están recubiertas, cada una, por un electrodo (11, 12) de material de inserción de litio.
9. Dispositivo (1', 1'') según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que una sola de las dos partes aflorantes del colector de corriente está recubierta por un electrodo de material de inserción de litio (11', 12'').
10. Batería bipolar que comprende al menos dos celdas electroquímicas (C1, C2) apiladas una sobre otra y al menos un dispositivo (1) según la reivindicación 8, en el que una de las dos partes aflorantes del colector de corriente (101) está recubierta por el ánodo (12) de material de inserción de litio de una de las dos celdas y la otra de las dos partes aflorantes del colector de corriente (101) está recubierta por el cátodo (11) de material de inserción de litio de la otra de las dos celdas, constituyendo la periferia (100P) de la banda de al menos un polímero una zona periférica de una pared estanca a los electrolitos de las dos celdas que las rodea.
11. Batería bipolar según la reivindicación 10, que comprende además al menos un dispositivo (1', 1'') según la reivindicación 9 con la otra de las dos partes aflorantes no recubiertas por un electrodo estando en contacto con un colector de corriente terminal.
12. Batería bipolar según una de las reivindicaciones 10 u 11, en la que las dimensiones de los colectores de corriente (101) son iguales a las de todos los electrodos (11, 12, 11', 12'').
13. Batería bipolar según una de las reivindicaciones 10 a 12, en la que los ánodos (12, 12'') son de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y los cátodos (11, 11') de LiFePO_4 .
14. Procedimiento de realización de una batería bipolar que comprende al menos dos celdas electroquímicas (C1, C2) apiladas una sobre otra que comprende las siguientes etapas:
 - a/ realización de un dispositivo (1) según la reivindicación 8 y dos dispositivos (1', 1'') según la reivindicación 9, de modo que:
 - una de las partes aflorantes del colector de corriente de uno (1'') de los dos dispositivos según la reivindicación 9 está recubierta por un ánodo (12'') de material de inserción de litio,
 - una de las partes aflorantes del colector de corriente del otro (1') de los dos dispositivos según la reivindicación 9 está recubierta por un cátodo (11') de material de inserción de litio y,
 - una de las partes aflorantes del colector de corriente del dispositivo (1) según la reivindicación 8 está recubierta por un cátodo (11) de material de inserción de litio mientras que la otra de las partes aflorantes del colector de corriente del dispositivo según la reivindicación 8 está recubierta por un ánodo (12) de material de inserción de litio,

b/ apilamiento de los tres dispositivos (1, 1', 1'') con intercalado de un separador (3) entre dos adyacentes, estando el apilamiento con intercalado realizado de modo que:

5 - el ánodo (12'') de uno (1'') de los dos dispositivos según la reivindicación 9 está en frente del cátodo (11) del dispositivo (1) según la reivindicación 8, estando separados por un primer separador (3),

10 - el cátodo (11') del otro de estos dos dispositivos según la reivindicación 8 está en frente del ánodo (12) del dispositivo (1) según la reivindicación 8, estando separados por un segundo separador (3),

10 c/ aplicación de presión sobre las periferias (100P) de las tres bandas de los dispositivos unas contra otras, estando los separadores (3) impregnados cada uno con un electrolito,

15 d/ mantenimiento de las tres bandas presionadas unas contra otras para constituir una pared estanca a los electrolitos de las dos celdas que la rodean.

20 15. Procedimiento según la reivindicación 14, de una batería bipolar que comprende n celdas electroquímicas apiladas individualmente unas sobre otras, según el cual se realizan las etapas a/ a d/ con (n-1) dispositivos según la reivindicación 8 y dos dispositivos según la reivindicación 9, en los extremos del apilamiento, siendo n un número entero.

25 16. Procedimiento según la reivindicación 14 ó 15, según el cual las etapas c/ y d/ se realizan mediante la colocación del embalaje rígido (4) de la batería bipolar, o mediante termosellado con ayuda de una mordaza (5) en forma de U alrededor de las partes periféricas de las bandas de material aislante eléctrico.

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 16, según el cual el depósito de al menos un electrodo sobre una de las partes aflorantes de al menos uno de los dispositivos se realiza mediante una técnica de impresión.

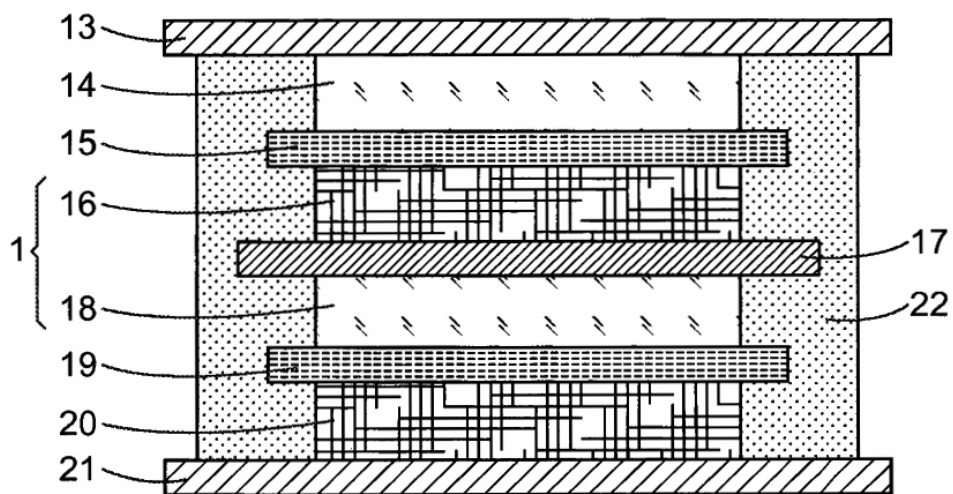


FIG.1

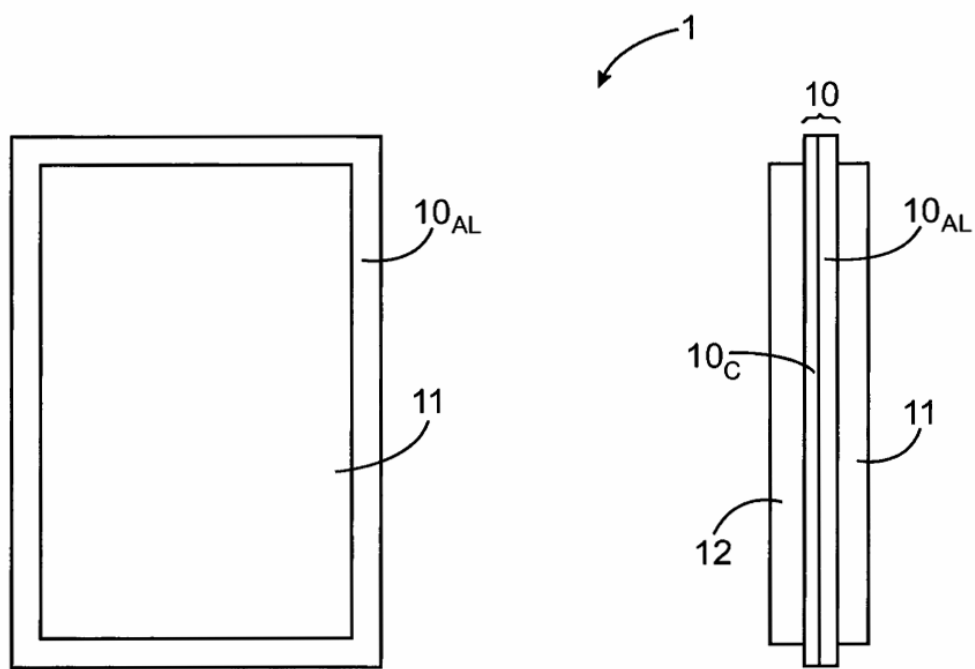


FIG.2A

FIG.2B

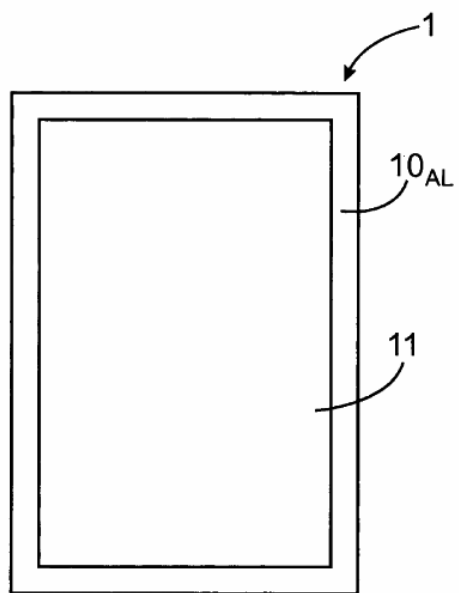


FIG. 3A

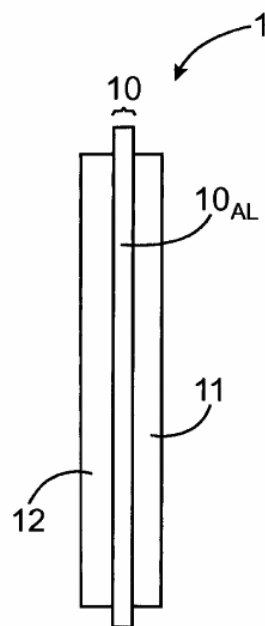


FIG. 3B

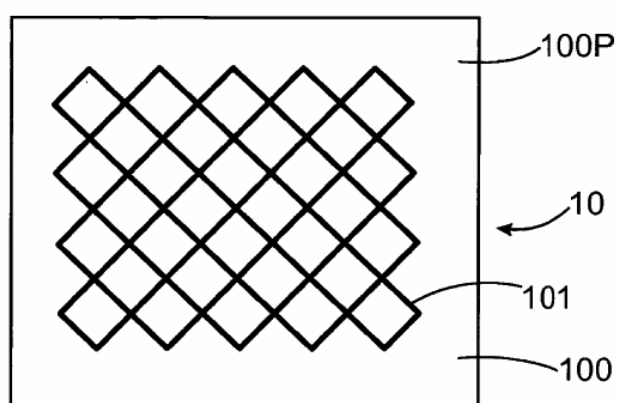


FIG. 4A

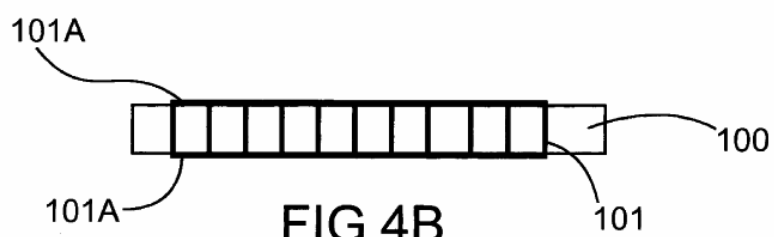


FIG. 4B

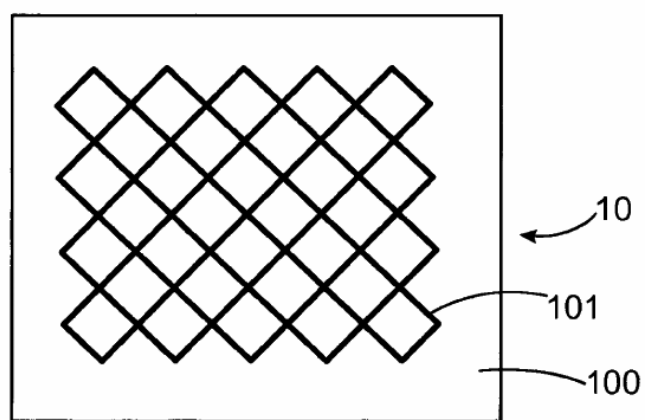
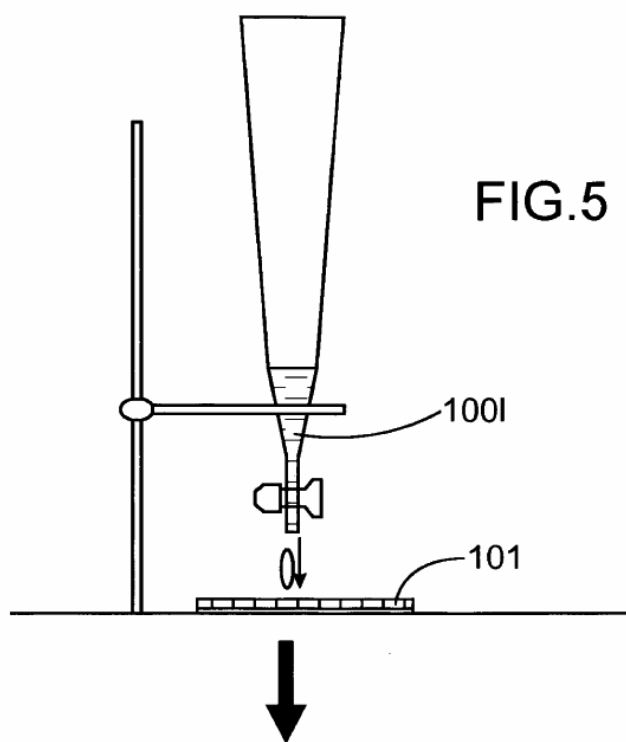


FIG. 5A



FIG. 5B

FIG.6

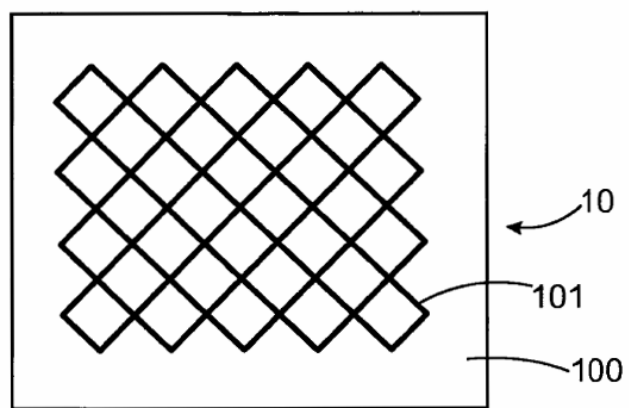
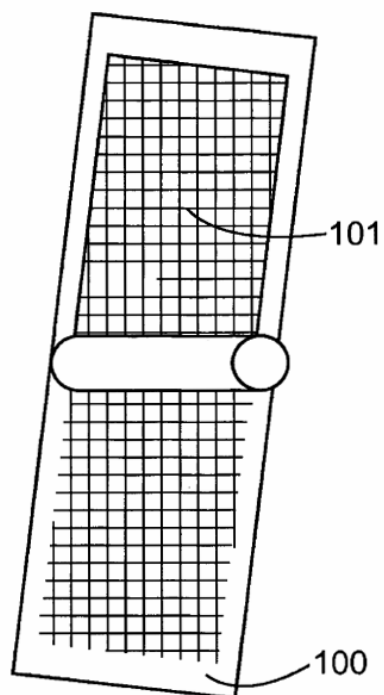


FIG.6A



FIG.6B

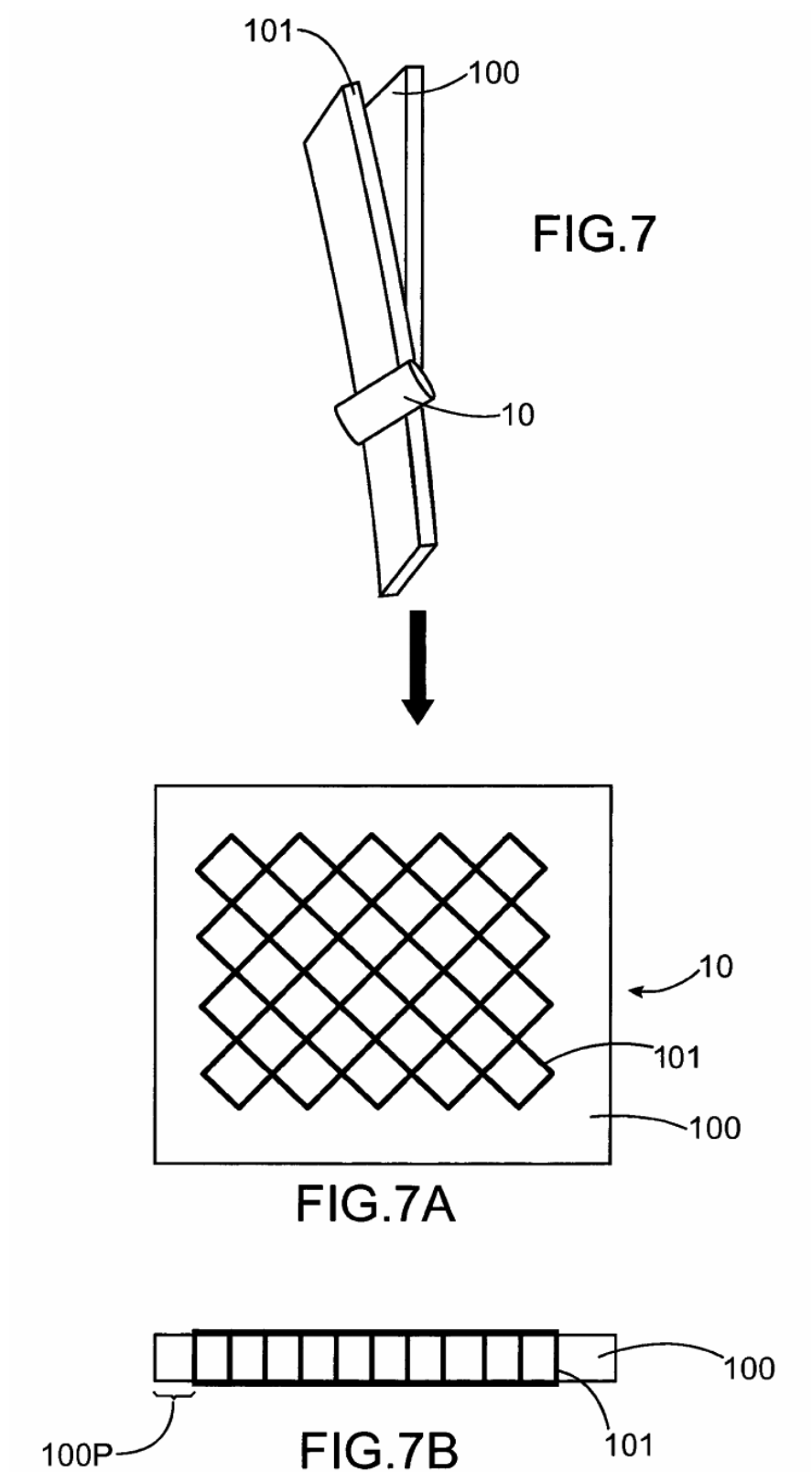




FIG. 8A



FIG. 8B

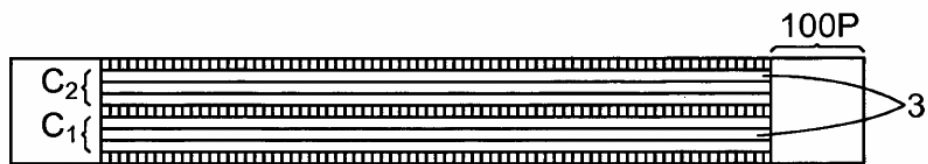


FIG. 8C

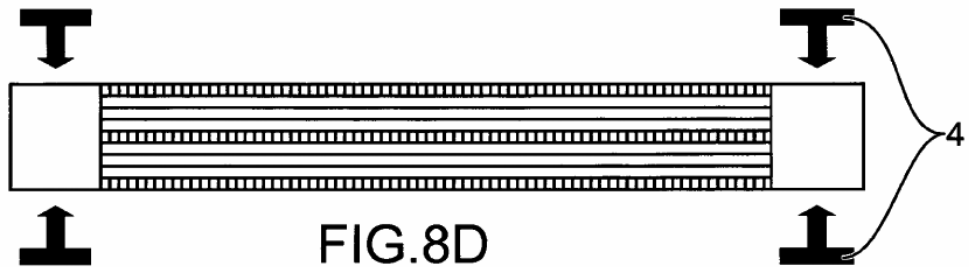


FIG. 8D

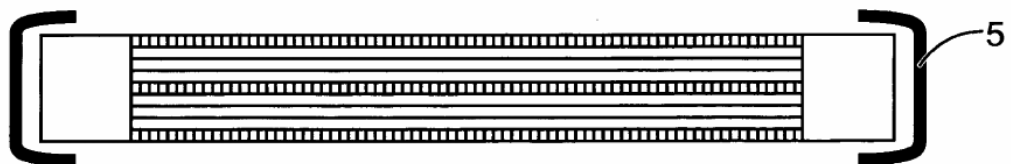


FIG. 8D'