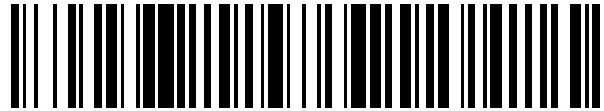


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 495 346**

51 Int. Cl.:

H01M 10/613 (2014.01)
H01M 10/654 (2014.01)
H01M 10/6553 (2014.01)
H01M 10/6569 (2014.01)
H01M 10/659 (2014.01)
H01M 10/42 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
F25D 5/00 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2010 E 10193908 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2346111**

54 Título: **Acumulador de energía electroquímica, en particular acumulador de energía de iones de litio**

30 Prioridad:

07.01.2010 DE 102010004110

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

17.09.2014

73 Titular/es:

**SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
Wittelsbacherplatz 2
80333 München, DE**

72 Inventor/es:

**HAHN, ALEXANDER;
HUBER, NORBERT;
LANDES, HARALD;
SCHÄFER, JOCHEN;
WEYDANZ, WOLFGANG;
MEINERT, MICHAEL y
RECHENBERG, KARSTEN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 495 346 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 de energía electroquímica, en particular acumulador de energía de iones de litio

5 La presente invención hace referencia a un módulo que comprende una pluralidad de acumuladores de energía electroquímicos, en particular acumuladores de energía de iones de litio, con al menos una celda electroquímica que se encuentra dispuesta en una carcasa de la celda.

10 Los acumuladores de energía en forma de celdas de iones de litio son conocidos por el experto en cuanto a su utilización y estructura, y son incorporados en una pluralidad de aplicaciones, como por ejemplo en teléfonos móviles, ordenadores portátiles, así como también en vehículos de motor modernos operados de forma eléctrica. Por lo general éstos comprenden una celda electroquímica compuesta por un ánodo, por ejemplo de capas de grafito, entre las cuales pueden intercalarse iones de litio, y un cátodo que se basa en una unión de litio, por ejemplo de LiCoO_2 , en un electrolito, en particular con una sal de litio. Al cargar un acumulador de energía de este tipo, los iones de litio se desplazan desde el cátodo hacia el ánodo, es decir entre las capas de grafito, a través del electrolito. La corriente utilizada para la carga proporciona para ello los electrones requeridos. Al descargarse el acumulador de energía tiene lugar un retorno correspondiente de los iones de litio, donde los electrones se desplazan hacia el ánodo mediante un circuito externo.

15 La tendencia de los acumuladores de energía de este tipo apunta a celdas individuales de un tamaño cada vez mayor. Además, las celdas individuales se conectan conformando módulos, donde al aumentar el tamaño de las celdas y también por tanto el tamaño de los módulos, debe darse una mayor importancia a la seguridad. En particular debería evitarse un calentamiento de las celdas mediante una temperatura denominada como "thermal runaway" (fuga térmica), puesto que debido a un sobrecalentamiento del acumulador de energía por encima de ese punto pueden producirse serios daños en el módulo, así como en su aplicación.

20 A este respecto, por el estado del arte se conocen distintos métodos para aumentar la seguridad de los acumuladores de energía de este tipo a través de la utilización de medios refrigerantes activos, así como pasivos. Entre éstos figuran por ejemplo la compensación de los electrodos en la celda unos contra otros, el agregado de aditivos que dificulta la inflamabilidad del electrolito, la incorporación de un así llamado separador shut-down que en el caso de una temperatura dada por ejemplo dentro del rango de 120 a 160° interrumpe el flujo de corriente a través de la fusión del separador, así como la integración de otros elementos de seguridad en la cubierta, como elementos PTC o CID, los cuales, acoplados a una membrana, abren la celda en el caso de que se produzca una sobrepresión.

25 En la solicitud US 2005/0104554 A1 se revelan igualmente un método y un dispositivo para mejorar la seguridad de los acumuladores de energía electroquímicos.

30 Pueden proporcionarse además elementos de seguridad externos para celdas individuales y para módulos, donde se consideran igualmente elementos PTC o dispositivos de seguridad que controlan el flujo de corriente limitándolo o interrumpiéndolo, así como unidades generales electrónicas de protección, incluyendo sensores de temperatura que limitan el flujo de corriente de forma activa.

35 En estos casos se considera crítico el hecho de que solamente una parte de los medios de seguridad mencionados ofrecen una protección efectiva en el caso de problemas internos relativos a cortocircuitos en la celda. Los cortocircuitos, debido a la elevada densidad de las celdas de iones de litio, al mismo tiempo que con una capacidad térmica reducida, provocan en particular aumentos extremos de la temperatura. Por ejemplo, puede partirse de un aumento de la temperatura de aproximadamente 600 K en el caso de una celda típica de iones de litio con una densidad de la energía de 140 Wh/kg y una capacidad térmica de 800 J/(K*kg).

40 En particular para acumuladores de energía de gran tamaño, en especial en el caso celdas de iones de litio dentro de un rango de más de 5 Ah, las medidas conocidas ya no son efectivas, puesto que los acumuladores de energía de este tamaño no se calientan de forma homogénea en el caso de un cortocircuito. Debe además partirse de la base de que en un cortocircuito las áreas internas de la celda, en particular el núcleo de la celda, calientan con más intensidad que las áreas externas de la celda.

45 Por tanto, las medidas conocidas para refrigerar en particular acumuladores de energía de un tamaño mayor en el caso de un calentamiento no controlado no son adecuadas para ofrecer una protección suficiente frente a su sobrecalentamiento.

50 Por lo tanto, es objeto de la presente invención indicar un módulo que comprenda una pluralidad de acumuladores de energía, en particular acumuladores de energía de iones de litio, con una refrigeración mejorada.

De acuerdo con la invención, este objeto se alcanzará a través de las características de la reivindicación 1.

5 Por consiguiente, en el módulo acorde a la invención los métodos de refrigeración convencionales mencionados en la introducción no deben preverse o sólo se prevén de forma subordinada para la refrigeración. Se ha comprobado que un efecto mejorado de refrigeración puede alcanzarse a través de al menos un medio que reaccione de forma endotérmica. Ante todo, los acumuladores de energía de gran tamaño o los acumuladores de energía acoplados para formar módulos pueden ser refrigerados con intensidad de forma suficiente con el medio que reacciona de forma endotérmica, impidiéndose de este modo un sobrecalentamiento de los acumuladores de energía o módulos de este tipo, aumentando así su seguridad.

10 Como una reacción endotérmica debe entenderse por lo general una reacción química, donde para su iniciación o desarrollo debe suministrarse energía (por ejemplo en forma de calor). Por consiguiente, los procesos endotérmicos consumen energía durante el tiempo de su reacción. Al igual que en el caso de las reacciones exotérmicas, también en las reacciones endotérmicas el desarrollo tiene lugar en dos etapas. Primero debe aplicarse una energía de activación determinada, de la cual una parte es liberada nuevamente al finalizar la reacción. Por lo tanto, la diferencia esencial con respecto a la reacción exotérmica reside en el hecho de que durante el desarrollo de la reacción endotérmica debe suministrarse energía desde el exterior de forma continua.

15 Dentro del marco de la invención, el calor producido a través de un cortocircuito en el acumulador de energía es utilizado para iniciar la reacción endotérmica y para hacerla desarrollarse, de manera que no se produce un calentamiento excesivo o crítico de la celda, ya que el calor es consumido parcialmente por la reacción endotérmica.

20 Es posible proporcionar varios medios refrigerantes del mismo tipo en un acumulador de energía, aumentando así el efecto de refrigeración del refrigerante individual, así como regular un rango de temperatura particularmente amplio a través de diferentes ejecuciones del medio refrigerante, efectuando una refrigeración del acumulador de energía.

A continuación se abordará en detalle la ejecución de los medios refrigerantes. En este punto debe considerarse decisivo el hecho de que gracias a ello puede lograrse una potencia de refrigeración del medio refrigerante adecuada al respectivo acumulador de energía, excluyendo así la posibilidad de un calentamiento no deseado y, con ello, daños en el acumulador de energía, así como eventualmente en otros componentes.

25 De manera preferente la reacción endotérmica puede iniciarse térmica o mecánicamente. Como iniciada térmicamente debe entenderse que la reacción se desarrolla a partir de una temperatura determinada o de un rango de temperatura determinado. A esa temperatura o rango de temperatura se proporciona una energía de activación suficiente que sirve como ignición inicial de la reacción endotérmica. A continuación, a través del desarrollo de la reacción endotérmica es consumida energía, en el presente caso ante todo calor, lo cual conduce a una refrigeración del acumulador de energía. Al descender la temperatura por debajo del valor requerido para el desarrollo de la reacción endotérmica (es decir que no se dispone de la energía necesaria, requerida para el desarrollo de la reacción) la reacción se detiene. Si el sistema se calienta nuevamente por encima de la temperatura correspondiente la reacción comienza a desarrollarse nuevamente, produciendo otra vez su efecto refrigerante. Puede por tanto partirse de la base de un sistema autorregulante.

35 Además es posible iniciar la reacción endotérmica de forma mecánica. Esto debe entenderse por lo general como el hecho de que las sustancias que reaccionan unas con otras primero son separadas espacialmente unas de otras y la reacción endotérmica recién puede desarrollarse a través de una concentración mecánica de las sustancias. Para ello, el medio que separa las sustancias unas de otras, preferentemente un dispositivo de separación, en particular una lámina plástica, debe ser superado mecánicamente, es decir ser dañado de manera que la separación espacial de las sustancias ya no pueda ser garantizada. Las sustancias pueden además ser concentradas o mezcladas, de manera que puedan reaccionar endotérmicamente unas con otras. Eventualmente, para el desarrollo de la reacción, en correspondencia con las ejecuciones antes indicadas, es necesaria una temperatura mínima en el sentido de una energía de activación.

45 El dispositivo de separación, por consiguiente, puede ser abierto mediante un proceso mecánico. Debe entenderse por tanto que el dispositivo de separación pierde su efecto de separación, por ejemplo a través de una fusión o rotura, de manera que las sustancias que reaccionan endotérmicamente pueden concentrarse unas con otras. De modo muy general, por tanto, como "iniciación activable de forma mecánica" de la reacción endotérmica puede entenderse que el dispositivo de separación, diseñado de diferentes modos, mediante la modificación de uno o de varios parámetros externos, ya no ejerce su función como separador de las sustancias que reaccionan unas con otras. Estas pueden entrar en contacto unas con otras y recién a partir de ese momento llevar a cabo una reacción endotérmica. De manera ventajosa, el dispositivo de separación puede diseñarse de modo tan diferente que recién en el caso de temperaturas elevadas o comparativamente reducidas pierde su efecto de separación.

55 El medio refrigerante se compone al menos de un sistema de sustancias termoquímicas que comprende al menos dos sustancias que reaccionan endotérmicamente una con otra o de una mezcla de varios sistemas de sustancias termoquímicas. Los sistemas de sustancias termoquímicas, a través de la reacción química endotérmica a una temperatura determinada o dentro de un rango de temperatura determinado, absorben energía desde el ambiente, la cual es necesaria para iniciar la reacción endotérmica de al menos dos sustancias que reaccionan una con otra,

comprendidas por el sistema de sustancias termoquímicas, y para hacer continuar dicha reacción. Estos materiales se conocen como medios de refrigeración o acumuladores de frío y, del modo mencionado, absorben energía desde el ambiente a través de procesos endotérmicos. Eventualmente se consideran ventajosas también mezclas de varios de los sistemas de sustancias termoquímicas de este tipo, ya que de este modo se cubre un mayor rango de temperatura, donde a través de la reacción endotérmica de las sustancias comprendidas por el respectivo sistema de sustancias se extrae energía del ambiente, en particular calor. Naturalmente puede incrementarse así también el efecto refrigerante, puesto que los diferentes sistemas de sustancias termoquímicas presentan entalpías de reacción diferentes, es decir gastos energéticos diferentes.

A continuación se enumeran los sistemas de sustancias termoquímicas, donde esa enumeración sólo debe considerarse como una vista general y de ningún modo como definitiva. Un grupo conocido de sistemas de sustancias termoquímicas lo constituyen el gel de sílice + n H₂O, zeolita + n H₂O, MgSO₄ + n H₂O, CuSO₄ + n H₂O. El efecto de refrigeración de este sistema de sustancias se basa en la liberación de agua quimioadsorbida dentro de un rango de temperatura determinado que proporciona una temperatura lo suficientemente elevada y, con ello, energía para iniciar una reacción endotérmica, así como para hacerla continuar. Las propiedades relevantes para la invención se resumen en la siguiente tabla.

Sistema	Temperatura de equilibrio [°C]	Densidad de la energía (materia sólida del medio refrigerante) [Wh/kg]
Gel de sílice +n H ₂ O	30 ... 100	260
Zeolita+n H ₂ O	40 ... 200	500 ... 900
MgSO ₄ +7 H ₂ O	120	460
CuSO ₄ *H ₂ O+4 H ₂ O	105	250

Otros sistemas de sustancias termoquímicas provocan una reacción endotérmica a través de la mezcla de dos sustancias, donde la entalpía de la mezcla es positiva. Entre éstos figuran principalmente las sales de amonio o de metales alcalinos mezcladas con agua. Un representante conocido es el sistema de sustancias es constituido por NH₄NO₃ y agua. Este sistema se caracteriza por una entalpía de la mezcla de aproximadamente 76 Wh/kg a una temperatura de aproximadamente 70°. Este grupo de sustancias termoquímicas presenta la ventaja especial de conformar un sistema cerrado en sí mismo que puede ser activado mecánicamente de forma dirigida dentro de un rango de temperatura comparativamente grande. Se considera en particular la utilización del dispositivo de separación arriba mencionado, el cual puede ser abierto para iniciar la reacción endotérmica, permitiendo así una mezcla y, por consiguiente, una reacción endotérmica de dos sustancias.

Del modo antes mencionado, la enumeración indicada más arriba no es definitiva; de acuerdo con la invención el medio refrigerante puede componerse de diferentes mezclas de sistemas de sustancias termoquímicas, más allá de los diferentes grupos antes mencionados.

Los sistemas de sustancias termoquímicas garantizan una refrigeración segura en el caso de una falla de un acumulador de energía, como por ejemplo debido a un cortocircuito, donde un acumulador de energía se calienta por lo general con » 1 K/s y, de modo correspondiente, debe refrigerarse con una potencia de aproximadamente 1,6 kW/kg, de forma preferente de aproximadamente 2 kW/kg. Se requiere por lo tanto una potencia de refrigeración de al menos 27 Wh/kg para, durante un período de refrigeración de unos 60 segundos, llevar el acumulador de energía nuevamente a un estado seguro. De este modo, la reacción que conduce el calentamiento dentro del acumulador de energía es retardada en gran medida, de manera que finalmente se produce una detención sin alcanzar el "thermal runaway" particularmente crítico antes mencionado.

De manera preferente, la selección del sistema de sustancias termoquímicas se efectúa de modo que su rango de temperatura activo sea aproximadamente de entre 60 y 180°C, en particular de 100 a 170°C, y que la reacción endotérmica se desarrolle de forma correspondiente dentro de ese rango de temperatura. Como límite se considera en primer lugar el margen de funcionamiento del acumulador de energía, el cual por lo general alcanza aproximadamente 60°C o inclusive 80°C; en segundo lugar, la reacción endotérmica debe ser iniciada ya antes de alcanzar el estado crítico del acumulador de energía. Naturalmente son posibles también sistemas de sustancias termoquímicas con mayores intervalos de temperatura.

La disposición del medio refrigerante, según el estado del arte puede efectuarse en áreas tanto dentro de la carcasa de la celda, así como también de acuerdo con la invención por fuera de la carcasa de la celda. La disposición del medio refrigerante directamente dentro de la carcasa de la celda presenta la ventaja de que el calor es extraído lo más cerca posible del lugar de su producción, de manera que se incrementa el efecto de refrigeración que puede ser alcanzado y, con ello, aumenta la seguridad que puede alcanzarse para el acumulador de energía. Para ello se proporcionan en particular sistemas de sustancias termoquímicas que despliegan su efecto de refrigeración a través de la mezcla de dos o eventualmente de más sustancias, puesto que éstas pueden presentarse en forma de una ejecución herméticamente cerrada (véase al respecto el principio conocido por las bolsas refrigerantes, según el cual las sustancias que reaccionan químicamente unas con otras se encuentran separadas de su entorno en una envoltura que las rodea, preferentemente flexible. La ejecución flexible de la envoltura ofrece ventajas con respecto a la disposición del medio refrigerante en puntos realizados de forma geoméricamente compleja, como por ejemplo zonas redondeadas). Los componentes del acumulador de energía no son influenciados por el medio refrigerante.

Como lugares posibles de la disposición del medio refrigerante dentro de la carcasa de la celda se consideran el área del mandril de bobinado y/o áreas de contacto eléctricas y/o áreas laterales de la celda electroquímica. Naturalmente son posibles también todas las otras posibilidades de disposición dentro de la carcasa de la celda. En el caso de una pluralidad de acumuladores de energía acoplados para formar un módulo, cada acumulador de energía puede estar provisto de forma separada del medio refrigerante dentro de su carcasa de la celda.

La disposición del medio refrigerante fuera de la carcasa de la celda requiere un buen acoplamiento térmico de la carcasa de la celda, así como del acumulador de energía, con el medio refrigerante. Para ello se consideran especialmente adecuados los sistemas de sustancias termoquímicas que reaccionan endotérmicamente mediante la disociación del agua, puesto que esos sistemas presentan una densidad de energía comparativamente elevada (véase la tabla más arriba), lo cual tiene como consecuencia el hecho de que puede minimizarse la necesidad de volumen y de peso, y de que el agua liberada o el vapor de agua liberado a través de la reacción endotérmica puede ser disipado externamente de forma sencilla.

Según el estado del arte, los lugares posibles para la disposición del medio refrigerante por fuera de la celda son al menos algunas secciones, de forma directa sobre su superficie y/o, según la invención, mediante una o varias estructuras térmicamente conductoras, en particular placas conductoras de calor, donde éste se acopla de forma térmicamente conductora a la superficie de la carcasa de la celda y/o, según la invención, dentro de áreas de la carcasa de la celda realizadas con una pared doble. De forma correspondiente con la potencia de refrigeración que se desea alcanzar, según el estado del arte, puede ser necesario disponer el medio refrigerante de forma directa en algunas secciones o sobre toda su superficie, dependiendo de la ejecución geométrica, sobre la superficie de la carcasa de la celda mediante elementos de fijación adecuados, los cuales preferentemente permiten un contacto lo más próximo posible del medio refrigerante sobre la superficie de la carcasa de la celda. Es posible utilizar adhesivos térmicamente conductores, pero también dispositivos puramente mecánicos que ponen en contacto el medio refrigerante con la carcasa de la celda de manera que puede tener lugar una transmisión de calor. A modo de ejemplo puede mencionarse una fijación mediante clips del medio refrigerante en secciones de fijación correspondientes de la carcasa de la celda. El modo de colocación debe ser adecuado a todas las condiciones de funcionamiento del acumulador de energía, como por ejemplo a la temperatura o la humedad.

De acuerdo con la invención, de modo complementario o alternativo, las estructuras conductoras de calor se encuentran acopladas de forma térmicamente conductora a la superficie de la carcasa de la celda, lo cual es conveniente en particular en el caso de una pluralidad de acumuladores de energía reunidos para conformar un módulo, ya que una transmisión del calor también es posible entre los acumuladores de energía individuales. De este modo puede realizarse también una separación local del medio refrigerante de la carcasa de la celda, el cual se encuentra conectado a la carcasa de la celda mediante estructuras conductoras de calor correspondientes. Como estructuras térmicamente conductoras se consideran en particular placas conductoras de calor, aunque naturalmente dentro del marco de la invención se contemplan igualmente estructuras térmicamente conductoras diseñadas de otro modo en cuanto a la forma y al material. La fijación de las estructuras térmicamente conductoras es mecánicamente estable y de forma preferente no puede separarse debido a influencias externas. En el caso de un acumulador de energía diseñado con una pared doble puede ser conveniente integrar el medio refrigerante entre una carcasa interna o pared interna que aloja el acumulador o los acumuladores de energía propiamente dichos, y una carcasa externa o pared externa que aloja la carcasa interna o las carcasas internas.

Una disposición del medio refrigerante por fuera de la carcasa de la celda ejerce una influencia significativa en cuanto a la selección del respectivo medio refrigerante. Conforme a ello, las sustancias que reaccionan endotérmicamente, asociadas al medio refrigerante, probablemente deban ser seleccionadas con una temperatura de reacción más reducida, así como también debe seleccionarse una cantidad mayor de esas sustancias. La disposición del medio refrigerante por fuera de la carcasa de la celda requiere además una cierta estabilidad de la forma del medio refrigerante, con el fin de que por ejemplo durante la reacción no se separe de la superficie de la carcasa de la celda o de la estructura térmicamente conductora debido a una modificación geométrica de sus dimensiones, como por ejemplo en caso de producirse una deformación.

En otra variante de la invención el acumulador de energía electroquímico se encuentra provisto adicionalmente de al menos un separador shut-down. En el caso de una pluralidad de acumuladores de energía reunidos para conformar un módulo, de manera preferente, un separador shut-down se encuentra asociado a cada acumulador de energía. Preferentemente, el separador shut-down ya se encuentra activo antes de la refrigeración que tiene lugar gracias al medio refrigerante, de manera que a través del medio refrigerante puede impedirse un nuevo calentamiento de la celda. De este modo el separador shut-down se encuentra protegido frente a una sobrecarga térmica. Expresado de otro modo, la temperatura de activación del separador shut-down se ubica por debajo de la temperatura en la cual se desarrolla la reacción endotérmica del medio refrigerante. De este modo, los acumuladores de energía de mayor tamaño pueden estar equipados de manera efectiva con un separador shut-down. En el caso de una falla, las áreas internas de un acumulador de energía pueden ser refrigeradas por el medio refrigerante que reacciona endotérmicamente, donde el separador shut-down también permanece térmicamente estable. Las posibilidades de ejecución de un separador shut-down son ya conocidas, de manera que no es necesario explicarlas con mayor detalle. En principio pueden emplearse todas las clases de separadores shut-down.

Otras ventajas, características y particularidades de la invención se indican a través del siguiente ejemplo de ejecución, así como mediante los dibujos. Éstos muestran:

Figura 1: una representación básica de un acumulador de energía, así como de una celda del acumulador de energía, acorde a la invención;

Figura 2: una representación básica de una pluralidad de acumuladores de energía acoplados formando un módulo;

Figura 3: una representación básica de un acumulador de energía acorde a la invención en una forma de ejecución alternativa; y

Figura 4: una representación esquemática del modo de funcionamiento de un dispositivo de separación.

La figura 1 muestra una representación básica de un acumulador de energía 1 en forma de un acumulador de energía de iones de litio con una celda electroquímica 3 dispuesta en una carcasa de la celda 2. La celda electroquímica 3 comprende varios electrodos positivos 5 conectados a un cátodo 4, así como una cantidad correspondiente de electrodos negativos 7 que se encuentran conectados a un ánodo 6, donde dichos electrodos se encuentran en un electrolito libre de agua, por ejemplo orgánico, con una sal de litio, como LiPF₆. Los cátodos 4 y ánodos 6 se proporcionan en áreas de contacto superiores 8 (área de la cubierta de la celda), con respecto a áreas de contacto inferiores 9 (área de la base de la celda) de la celda electroquímica 3. Entre los electrodos positivos y negativos 5, 7 están colocados separadores 10 que se encargan de la separación espacial y eléctrica de los electrodos positivos con respecto a los electrodos negativos. Naturalmente los separadores 10 son permeables para los iones para el funcionamiento del acumulador de energía 1. Los materiales corrientes de los separadores son bien conocidos, por ejemplo plásticos microporosos o capas de fibras de vidrio o de plástico, así como estructuras revestidas con cerámica o con partículas de vidrio. Los electrodos negativos 7 están formados por ejemplo de grafito, los electrodos positivos 5 están formados por ejemplo de LiCoO₂.

La celda electroquímica 3 y, con ello, el acumulador de energía 1, gracias a un medio refrigerante 11 que se encuentra dispuesto dentro de la carcasa de la celda 2 y que realiza una reacción endotérmica que puede ser iniciada de forma térmica o mecánica, se encuentran protegidos frente a daños, como los que podrían ocasionarse por ejemplo a través de cortocircuitos dentro de la celda electroquímica 3. El medio refrigerante 11 se compone al menos de un sistema de sustancias termoquímicas que comprende al menos dos sustancias que reaccionan endotérmicamente una con otra. Dicho sistema consiste en un sistema cerrado, sellado de forma hermética y basado en una sal de amonio, como NH₄NO₃, el cual atraviesa una reacción endotérmica a través de la mezcla con agua debido a su entalpía positiva, donde dicha reacción sustrae del ambiente, es decir en este caso del interior de la celda electroquímica 3, energía en forma de calor.

Las dos sustancias que reaccionan una con otra, rodeadas por una envoltura 19, aquí NH₄NO₃ y agua, en primer lugar son separadas una de otra mediante un dispositivo de separación 17 (figura 4a, a la izquierda), de manera que una reacción endotérmica puede comenzar y desarrollarse recién al ser superado el dispositivo de separación en particular de forma mecánica (figura 4b, a la derecha), eventualmente con una temperatura mínima. El dispositivo de separación 17 puede presentarse en forma de una lámina plástica adecuada que se derrite a una temperatura determinada o que puede dañarse mecánicamente de modo que las dos sustancias pueden mezclarse.

A través del medio refrigerante 11 es posible una refrigeración mejorada del acumulador de energía 1, donde en el caso de acumuladores de energía 1 de gran tamaño con respecto a su rendimiento puede alcanzarse también una seguridad elevada como la que hasta el momento se conoce sólo en acumuladores de energía 1 de menor tamaño, como por ejemplo en teléfonos móviles o en herramientas eléctricas.

De este modo, el medio refrigerante 11 es seleccionado de manera que, en caso de una falla, una reacción endotérmica para la refrigeración del acumulador de energía 1 se inicia y desarrolla a una temperatura de 60 a 180°C, en particular por encima de 100°C. De manera correspondiente, el dispositivo de separación puede estar diseñado de modo que éste pierda su efecto de separación de forma definida a lo sumo al alcanzar este límite de temperatura, permitiendo una mezcla de las sustancias que reaccionan endotérmicamente una con otra.

La disposición del medio refrigerante 11 se efectúa dentro de la celda electroquímica 3, donde particularmente se considera preferente la disposición en espacios vacíos, como por ejemplo en las áreas alrededor del mandril de bobinado 12 y/o en las áreas de contacto eléctricas 8, 9 y/o en las áreas laterales 13 de la celda electroquímica 3. En esos puntos se proporcionan espacios vacíos correspondientes dentro de la carcasa de la celda 2, en los cuales el medio refrigerante 11 puede disponerse de modo que pueda economizarse en cuanto al espacio. Por tanto, dependiendo de la potencia del acumulador de energía 1 pueden disponerse también varios medios refrigerantes 11 en distintos puntos dentro de la carcasa de la celda 2.

La ventaja esencial de una disposición del medio refrigerante 11 dentro de la carcasa de la celda 2 reside en una respuesta rápida del medio refrigerante 11 en el caso de un sobrecalentamiento del acumulador de energía 1. Debido a la proximidad espacial con respecto al lugar de la generación del calor resulta una refrigeración eficiente del acumulador de energía 1, por lo que en esta variante de la disposición debe emplearse comparativamente poco medio refrigerante 11.

Puede proporcionarse igualmente un separador shut-down 16 conocido que, en el caso de una falla, es decir de un calentamiento no controlado del acumulador de energía 1, impida o detenga el flujo de corriente entre los electrodos 5, 7 a través de una fusión. La temperatura de activación del separador shut-down 16 se ubica por debajo de la temperatura en la cual se desarrolla la reacción endotérmica del medio refrigerante 11. Del modo ya mencionado, el rango de temperatura del medio refrigerante 11 se regula de manera que el separador shut-down 16 ya se encuentra activado y que la refrigeración subsiguiente a través del medio refrigerante 11 detenga un calentamiento o un calentamiento posterior del acumulador de energía 1. De esta manera el separador shut-down 16 se encuentra protegido frente a una sobrecarga térmica.

A través de la invención se proporciona una protección eficiente contra el así llamado "thermal runaway" del acumulador de energía electroquímico 1, en particular para aplicaciones de gran magnitud de acumuladores de energía 1 de este tipo, para de este modo impedir daños en el propio acumulador de energía 1 o en su respectiva aplicación.

La figura 2 muestra una representación básica de una pluralidad de acumuladores de energía 1, 1', 1" acoplados para formar un módulo. Solamente a modo de ejemplo se muestran aquí tres acumuladores de energía 1, 1', 1" acoplados, donde la siguiente descripción puede trasladarse naturalmente también a una cantidad mayor de acumuladores de energía 1, 1', 1" acoplados o eventualmente a sólo dos acumuladores de energía acoplados. Los acumuladores de energía 1, 1', 1" no se encuentran representados de forma detallada, puesto que aquí principalmente se apunta a una representación de diferentes disposiciones posibles del medio refrigerante 11, 11', 11" por fuera de la carcasa de la celda 2, 2', 2" del acumulador de energía 1, 1' 1".

Tal como puede observarse es posible disponer un medio refrigerante 11 al menos en algunas secciones de forma directa sobre la superficie del acumulador de energía 1 y/o conectar de forma térmicamente conductora el medio refrigerante 11', 11" con la superficie de la carcasa de la celda 2" mediante una o varias estructuras térmicamente conductoras 13, en particular mediante placas conductoras de calor. De acuerdo con la invención, el medio refrigerante 11' puede estar dispuesto también sobre conductores de conexión 18 entre los acumuladores de energía 1, 1', donde el medio refrigerante 11' se encuentra dispuesto al menos en algunas secciones sobre los conductores de conexión 18. Asimismo, de acuerdo con la invención es posible colocar un medio refrigerante 11" separado espacialmente de un acumulador de energía 1", acoplándolo a éste mediante una estructura térmicamente conductora 13.

En la disposición del medio o de los medios refrigerantes 11, 11', 11" por fuera de la carcasa de la celda 2, 2', 2" preferentemente se utilizan medios refrigerantes 11, 11', 11" que reaccionen endotérmicamente mediante una disociación del agua, puesto que estas sustancias termoquímicas presentan una densidad de energía muy elevada. De este modo se minimiza el requerimiento de volumen y de peso, y los productos de la reacción, agua o vapor de agua, pueden ser evacuados externamente de forma sencilla. Un medio refrigerante 11, 11', 11" que podría considerarse consiste por ejemplo en gel de sílice + n H₂O.

En la figura 3 se muestra otra variante de la disposición de un medio refrigerante 11 por fuera de la carcasa de la celda 2, no acorde a la invención, donde en este caso se representa de forma básica un acumulador de energía 1 con una carcasa de la celda 2 diseñada de dos paredes, la cual presenta una pared interna 14 y una pared externa 15. En este caso existe la posibilidad de disponer el medio refrigerante 11 dentro del espacio intersticial 16 que se extiende entre la pared interna 14 y la pared externa 15. En la figura 3 se muestran a modo de ejemplo tres

disposiciones posibles del medio refrigerante 11. Naturalmente en principio pueden emplearse también otras disposiciones, así como más o menos medios refrigerantes 11.

Las posibles disposiciones del medio refrigerante 11 por fuera de la carcasa o las carcasas de la celda, 2', 2" mostradas en las figuras 2 y 3 deben considerarse también eventualmente como alternativas complementarias.

5 Naturalmente es posible también disponer medio refrigerante 11 tanto por dentro, así como también por fuera de una carcasa de la celda 2, o en el caso de un módulo de acumuladores de energía, por fuera y por dentro de una pluralidad de carcasas de las celdas 2, 2', 2", lo cual representa una protección adicional para el acumulador de energía 1 o para el módulo de acumuladores de energía.

10 Las ventajas esenciales de la disposición del medio refrigerante 11 por fuera de la carcasa de la celda residen en el hecho de que después de la activación del medio refrigerante 11, es decir después del inicio y la continuación de la reacción endotérmica del sistema de sustancias termoquímicas, el acumulador de energía 1 no es necesariamente dañado y, con ello, eventualmente puede continuar siendo utilizado. Es posible además simplemente intercambiar el medio o los medios refrigerantes 11, así como reequiparlos con facilidad, lo cual puede realizarse sin modificar su estructura original, en particular en el caso de acumuladores de energía 1 usuales en el comercio, constituyendo esto una gran ventaja.

15 Con respecto a la disposición del medio refrigerante 11 por fuera de la carcasa de la celda 2 debe tenerse en cuenta el desplazamiento temporal del calentamiento dentro del acumulador de energía 1, es decir el tiempo hasta que el calor producido en el interior del acumulador de energía en caso de una falla alcanza el área externa, llegando hasta el medio refrigerante 11. Conforme a esto, el medio refrigerante 11 debe presentar probablemente una temperatura de reacción más reducida que aquella del sistema de sustancias termoquímicas, la cual se requiere para el inicio de la reacción endotérmica. Puede ser necesario además utilizar en total mayores cantidades de medio refrigerante 11.

20 En conjunto, el módulo acorde a la invención es adecuado en particular para la utilización en aplicaciones de tracción o en sistemas fijos de mayor tamaño, puesto que en esos casos precisamente es importante proteger los acumuladores de energía 1 individuales de un "thermal runaway", excluyendo de este modo daños secundarios también en el módulo en su totalidad, lo cual representa una seguridad adicional.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Módulo que comprende un pluralidad de acumuladores de energía electroquímicos (1, 1', 1''), en particular acumuladores de energía de iones de litio, con al menos una celda electroquímica dispuesta en una carcasa de la celda (2, 2', 2''), donde se proporciona al menos un medio refrigerante (11, 11', 11'') que reacciona endotérmicamente, donde el medio refrigerante (11, 11', 11'') se compone al menos de un sistema de sustancias termoquímicas que comprende al menos dos sustancias que reaccionan endotérmicamente una con otra o de una mezcla de varios sistemas de sustancias termoquímicas, donde el medio refrigerante (11, 11', 11'') se encuentra dispuesto por fuera de la carcasa de la celda (2, 2', 2'') del respectivo acumulador de energía (1, 1', 1''), caracterizado porque el medio refrigerante (11, 11', 11''), mediante una o varias estructuras térmicamente conductoras (13) diseñadas como placas conductoras de calor, se encuentra acoplado de forma térmicamente conductora a la superficie de la carcasa de la celda (2, 2', 2'') y/o al menos en algunas secciones se encuentra dispuesto sobre conductores de conexión (18) dispuestos entre los acumuladores de energía (1, 1', 1''), donde las sustancias que reaccionan unas con otras están separadas unas de otras mediante un dispositivo de separación (17), en particular una lámina plástica, el cual puede ser abierto para iniciar la reacción endotérmica.
- 10
- 15 2. Módulo según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción endotérmica puede ser iniciada de forma térmica o mecánica.
3. Módulo según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el sistema de sustancias es gel de sílice + n H₂O, zeolita + n H₂O, MgSO₄ + n H₂O, CuSO₄H₂O + n H₂O ó NH₄NO₃ + n H₂O.
- 20 4. Módulo según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se proporciona un separador shut-down (16).
5. Módulo según la reivindicación 4, caracterizado porque la temperatura de activación del separador shut-down (16) se ubica por debajo de la temperatura en la que tiene lugar la reacción endotérmica.

FIG 1

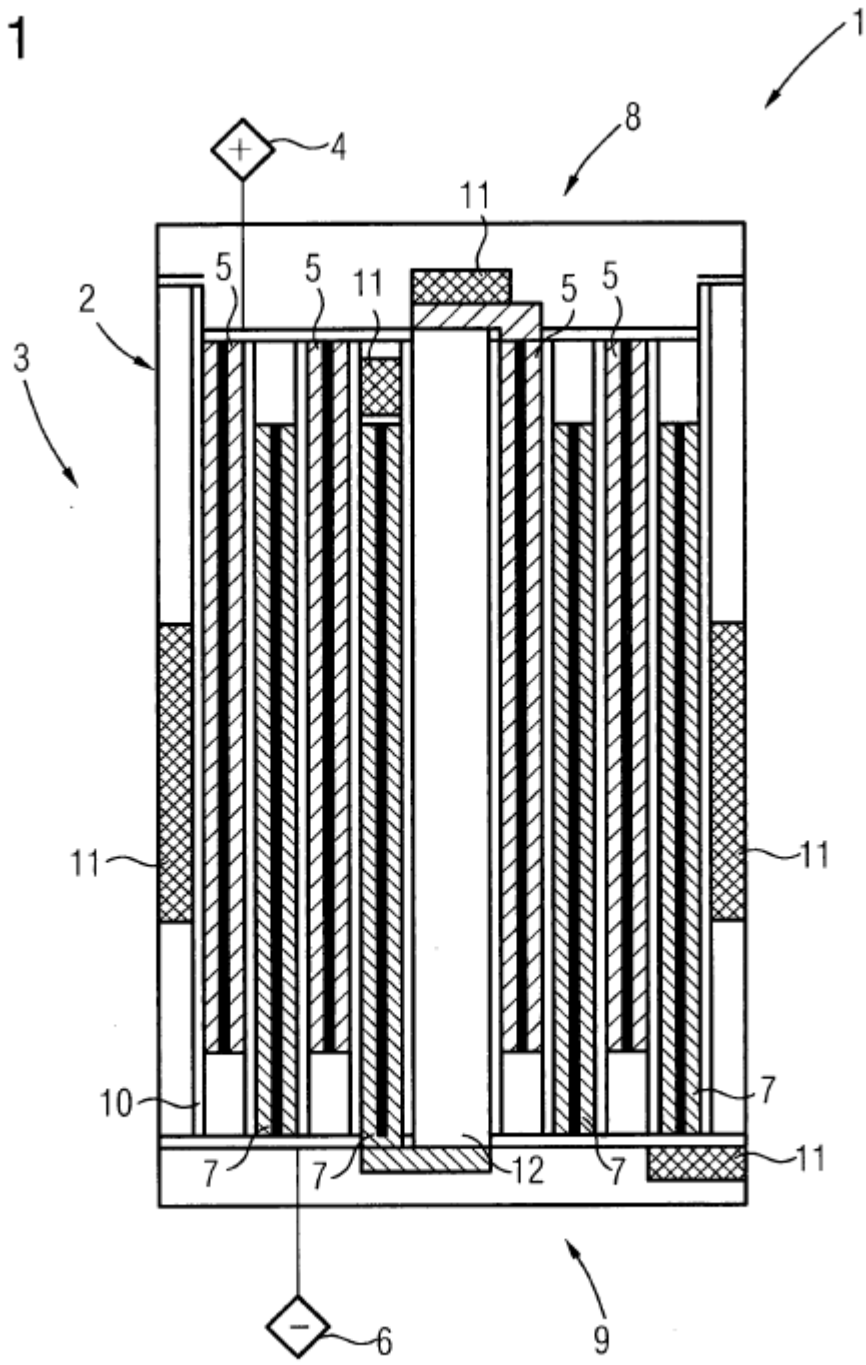


FIG 2

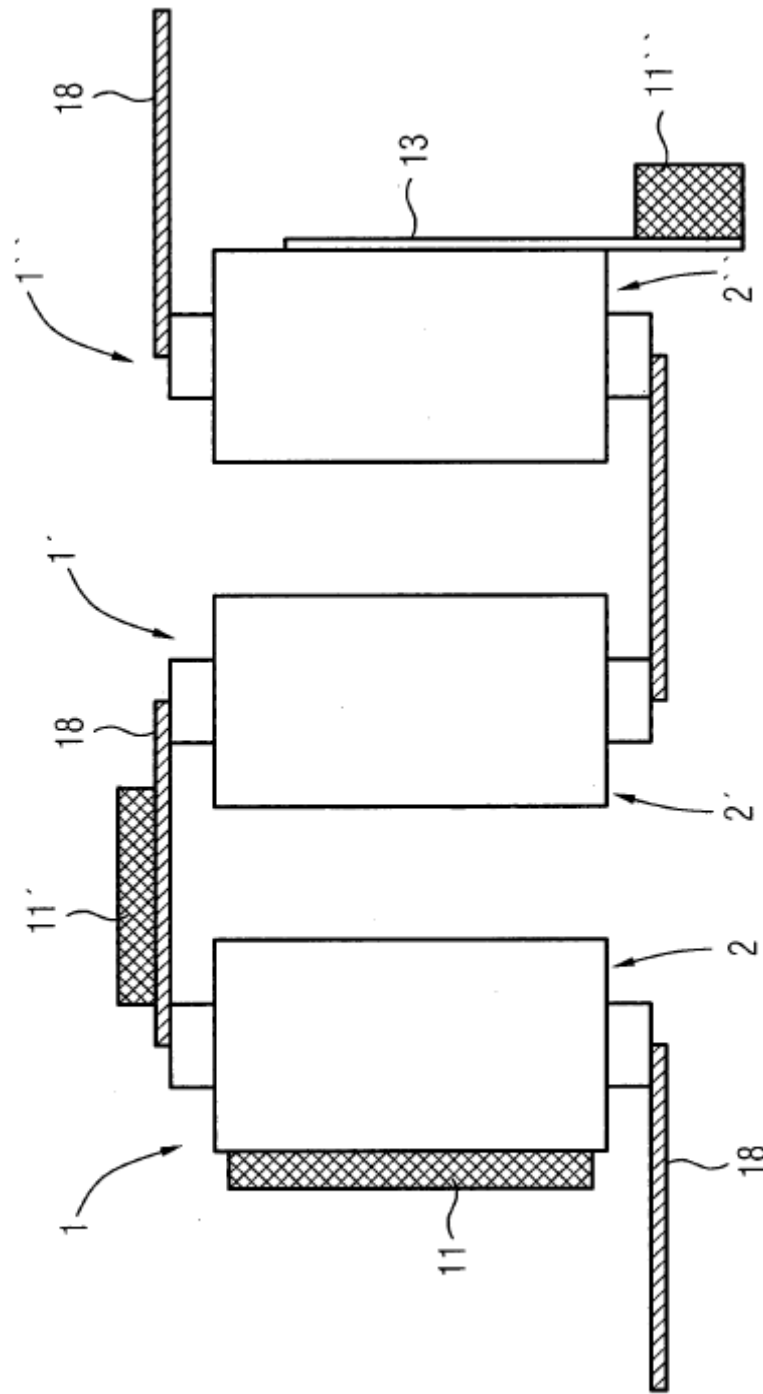


FIG 3

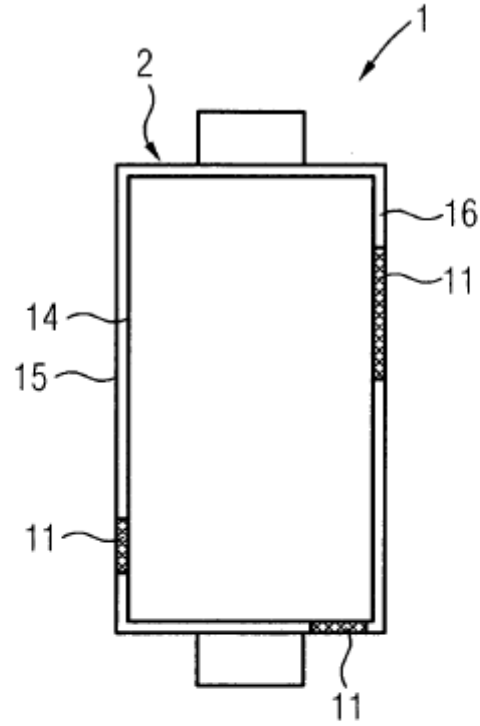


FIG 4

