

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 502 466**

51 Int. Cl.:

H01M 2/02 (2006.01)
H01M 2/30 (2006.01)
H01M 10/04 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)
H01M 2/18 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2011 E 11746253 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 2609643**

54 Título: **Acumulador electroquímico bipolar con embalaje mejorado**

30 Prioridad:

24.08.2010 FR 1056731

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

03.10.2014

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 y
PICARD, LIONEL**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 502 466 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 bipolar con embalaje mejorado

5 Ámbito técnico

La presente invención se refiere al ámbito de los generadores electroquímicos de litio, que funcionan según el principio de inserción o de desinserción, o dicho de otro modo intercalación-desintercalación, de litio en al menos un electrodo.

10 La invención se refiere más en particular a un acumulador electroquímico de litio que incluye al menos un colector de corriente de función bipolar, también denominado batería bipolar; en tal batería bipolar, el colector bipolar, también denominado electrodo bipolar, soporta sobre 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 realizar un nuevo embalaje de acumulador electroquímico y más en particular el de una batería bipolar y pretende sustituir los embalajes de tipo flexible o rígidos conocidos.

20 Técnica anterior

La arquitectura de las baterías de iones de litio convencionales es una arquitectura que se puede calificar de monopolar, ya que tiene una sola célula electroquímica que incluye un ánodo, un cátodo y un electrólito. Se conocen varios tipos de geometría de arquitectura monopolar:

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

Una arquitectura monopolar se realiza por bobinado. El bobinado está constituido por un colector de corriente sobre el que se deposita de manera continua un material de electrodo positivo (cátodo), un separador de material polimérico o cerámico que se intercala entre un material de electrodo negativo (ánodo) él mismo depositado sobre otro colector de corriente. Esta arquitectura monopolar tiene como ventaja principal, tener una gran superficie activa de material, pero la diferencia de potencial se limita al valor unitario de la diferencia de potencial entre los dos materiales de electrodo utilizados, lo que es asimismo el caso de la geometría de apilamiento.

40 Con el fin de aumentar el potencial medio de un acumulador de iones de litio monopolar al tiempo que se conserva una densidad de energía comparable, se conoce el hecho de realizar una batería con una pluralidad de células electroquímicas en serie. La arquitectura de la batería se califica de este modo de bipolar ya que comprende un cátodo de una célula y un ánodo de una célula adyacente que están soportadas en un mismo colector de corriente en forma de una placa, él mismo calificado de electrodo bipolar. La arquitectura de una batería bipolar corresponde

45 de este modo a la puesta en serie de varios acumuladores monopolares mediante electrodos o colectores de corriente bipolares, teniendo sin embargo la ventaja de tener una resistencia eléctrica reducida respecto de los acumuladores exteriores. Se pueden mencionar en el presente documento varias solicitudes de patentes o patentes que se refieren a tales baterías bipolares, tales como US 7279248, US 7220516, US 7320846, US 7163765, WO 03/047021, WO 03/047021, WO 2006/061696, US 7097937, US 2007/00115047.

50 Las subsiguientes ventajas de una batería bipolar son, tener una masa, una resistencia eléctrica reducida y no incluir volúmenes inútiles.

La principal dificultad de concepción de una batería bipolar es la realización de compartimentos perfectamente estancos al electrolito, en general en forma líquida, los unos respecto de los otros. En efecto, una mala estanqueidad implica un mal funcionamiento de la batería bipolar.

60 Esto lo corrobora asimismo el hecho de que la mayoría de la literatura de patentes relativa al ámbito de las baterías de iones de litio bipolares se refiere a soluciones de estanqueidad para evitar las fugas de electrolito de un compartimento a otro (cortocircuitos iónicos).

Entre las solicitudes de patente o las patentes ya mencionadas anteriormente, se puede citar la patente US 7220516 que describe una solución de estanqueidad entre compartimentos con una película adhesiva flexible pegada en la periferia del colector bipolar. Asimismo se puede mencionar la patente US 7320846 que describe una solución de revestimiento de los colectores y electrolitos en una resina. Se puede mencionar igualmente la patente US 7163765 que describe una solución de estanqueidad con traviesas mixtas de poliamida/PP dispuestas entre colectores

bipolares, estando la poliamida soldada directamente en la periferia de los colectores a distancia de las células. La patente US 7097937 propone por su parte una solución de doble estanqueidad ya que se dispone una barrera interior de fluoropolímero y un marco exterior de elastómero en el exterior de la barrera en y alrededor del colector bipolar con eventualmente la disposición de un anillo adicional de elastómero sobre el colector. Finalmente, se puede citar la solicitud de patente EP 2073300 a nombre del solicitante que propone una solución según la que las dimensiones de las placas son mayores la una respecto de la otra y las juntas de estanqueidad interpuestas entre las placas de interconexión están desfasadas transversalmente con el fin de que dos juntas no se encuentren a la altura la una de la otra según el eje de apilamiento de las células.

5
10 De este modo, se pueden resumir de la siguiente manera las soluciones ya consideradas para mejorar la estanqueidad de los compartimentos entre sí respecto del electrolito líquido en una batería bipolar de iones de litio:

- realización sistemática del electrodo bipolar en forma de una placa revestida por una y otra parte con materiales de diferentes polaridades;

15 - utilización de diversas colas o resinas en la periferia de la placa para una estanqueidad entre compartimentos, que puede estar reforzada por la estanqueidad global de la batería denominada embalaje;

20 - aumento del formato de placa de colector de corriente bipolar para crear una barrera adicional al electrolito.

En algunas baterías bipolares, el electrolito líquido y el separador ampliamente utilizados pueden sustituirse por un conductor iónico (gel o polímero conductor) denominado "todo sólido". La estanqueidad entre compartimentos se puede suprimir y solo persiste la estanqueidad global (embalaje) del elemento bipolar.

25 En lo sucesivo, se designa "elemento bipolar" y en el marco de la invención, el apilamiento formado por el conjunto de los electrodos bipolares, células electroquímicas con sus electrodos monopolares por una y otra parte del apilamiento y que realiza una arquitectura de batería bipolar.

30 Según el tipo de aplicación apuntada, se busca realizar bien un elemento bipolar de iones de litio flexible, bien un elemento bipolar rígido: el embalaje es entonces, bien flexible, bien rígido y constituye de algún modo una carcasa.

Actualmente, los embalajes flexibles pueden fabricarse a partir de un material multicapa constituido típicamente por un apilamiento de capas de aluminio cubiertas por un polímero. En la mayoría de los casos el polímero que cubre el aluminio se elige entre el polietileno (PE), el propileno, la poliamida (PA) o puede estar en forma de una capa adhesiva constituida por poliéster-poliuretano. La sociedad Showa Denko comercializa este tipo de materiales compuestos para su uso como embalaje de baterías. Este tipo de embalaje flexible fabricado a partir de un apilamiento de capas de aluminio proporcionado por la sociedad Showa Denko se comercializa por ejemplo con las referencias N.º: ADR-ON25/AL40/PPP40 o N.º: ADR-ON25/AL40/PPP80. Los embalajes flexibles pueden asimismo estar constituidos por una resina que reviste el elemento bien en su periferia bien sobre toda su superficie externa para reforzar la estanqueidad de los compartimentos entre sí como se describe en la solicitud de patente JP 2000030746. Pero en estos casos, ambos tipos de embalajes flexibles mencionados no permiten la aplicación de una presión sobre el elemento bipolar. Ahora bien, la aplicación de una presión en superficie, por una y otra parte del elemento bipolar es inevitable para su buen funcionamiento, más en particular cuando comprende un número de compartimentos electroquímicos superior a dos.

45 Los embalajes rígidos son desde este punto de vista satisfactorios ya que permiten mantener una presión suficiente por una y otra parte de la superficie del elemento bipolar con el fin de asegurar un buen contacto entre los electrodos y el separador en cada uno de los compartimentos. Se puede indicar que la función de tales embalajes rígidos se limita finalmente solo a una puesta a presión del elemento bipolar, puesto que previamente cada uno de los compartimentos ya está estanqueizado respecto del aire y del electrolito líquido por las soluciones mencionadas anteriormente. Un ejemplo de tales embalajes rígidos se describe en la patente US 5.595.839: la solución consiste en colocar el elemento bipolar en una carcasa formada por dos semicoquillas roscadas entre sí para de este modo mantener un contacto óptimo entre cada una de las partes activas del elemento bipolar. Esta carcasa es una carcasa experimental que no se podría utilizar como embalaje industrial en la medida en que es demasiado pesado, lo que implica una energía másica resultante para la batería que es reducida. Se proporciona otro ejemplo en la patente US 5.618.641 en la que el sistema de puesta a presión del elemento bipolar de iones de litio constituye un embalaje rígido pesado provisto de resortes.

60 De este modo, los embalajes rígidos actualmente utilizados pueden tener un peso importante y la batería de iones de litio resultante presenta asimismo una energía másica reducida.

El objeto de la invención es entonces proponer un nuevo embalaje para acumulador electroquímico bipolar, tal como un acumulador bipolar de iones de litio con el fin de constituir una batería bipolar y que no presenta los inconvenientes de los embalajes según la técnica anterior.

65 **Exposición de la invención**

Para ello, la invención tiene por objeto un acumulador electroquímico bipolar de litio que comprende al menos un elemento bipolar y un embalaje que encapsula el elemento bipolar, caracterizado porque el embalaje está constituido por un material compuesto, que comprende una matriz y al menos un refuerzo poroso, cuya matriz comprende al menos un polímero endurecido que impregna el(los) refuerzo(s) poroso(s), revistiendo el(los) refuerzo(s) poroso(s) y el(los) polímero(s) endurecido(s) el elemento bipolar y manteniendo una presión determinada por una y otra parte de este último para de este modo mantener un contacto determinado entre sus constituyentes.

De este modo, según la invención, se define un embalaje bifuncional que comprende al menos dos partes, en concreto:

- al menos un refuerzo poroso que es necesario para mantener un contacto óptimo entre los componentes del elemento a presión de iones de litio y que evita durante la puesta a presión del (de los) polímero(s) que el mismo (los mismos) fluya(n) hacia el exterior y por lo tanto no asegura una función de mantenimiento de presión de los constituyentes del elemento bipolar,

- al menos un polímero endurecido que impregna el refuerzo poroso, tal como una resina mono-componente o bi-componente, cargada o no de los elementos de refuerzo y que asegura una estanqueidad.

Mientras que la matriz (polímero(s) endurecido(s)) y el(los) refuerzo(s) poroso(s) reviste por completo el elemento bipolar de iones de litio, se ejercerá una presión sobre sus superficies por una y otra parte. El(los) polímero(s) penetra(n) entonces en los intersticios del refuerzo. Una vez que la resina ha endurecido, la presión ejercida sobre el elemento bipolar de iones de litio, típicamente obtenida por una prensa, es mantenida por el compuesto formado y el elemento bipolar revestido puede ser retirado de la prensa.

La arquitectura bipolar de iones de litio permite considerar otro tipo de embalaje. En efecto, el electrolito líquido ya está atrapado en cada uno de los compartimentos del elemento bipolar y asilado del exterior, (los compartimentos son estancos a los gases y al electrolito). La función del embalaje para un elemento bipolar se limita entonces al mantenimiento de una presión para un contacto óptimo entre los componentes (electrodos, separadores) del elemento bipolar de iones de litio. Si, sin embargo, la estanqueidad debe reforzarse, se puede añadir una doble envoltura (resina) sobre toda la superficie externa del elemento bipolar.

Un refuerzo según la invención puede ser un tejido como tafetán, sarga, satén,... u otro con una armadura diferente. Asimismo puede ser un no tejido (manta). El refuerzo según la invención puede estar constituido por fibras largas o fibras cortas.

El material de refuerzo(s) según la invención puede consistir en óxidos e hidratos metálicos o cargas orgánicas (cargas celulósicas utilizadas como cargas de las resinas termoendurecibles), minerales (cretas de carbonatos, sílices, talcos (que aportan un aislamiento térmico y una resistencia al agua), wollastonita (principalmente utilizada con los poliamidas), arcillas y aluminosilicatos).

Un refuerzo según la invención puede contener fibras de vidrio (fibras cortadas, polvo, bolas huecas, microesferas), de carbono (negro de carbón, nanotubos de carbono, fibras de carbono cortadas), de celulosa, de sílice (o de cuarzo), de aramida, de boro, polietileno de módulo elevado, o fibras naturales (maíz, platanero, cocotero...).

Un refuerzo según la invención puede pertenecer a cada una de las familias anteriores o estar compuesto por una mezcla de las familias anteriores.

Preferiblemente, un refuerzo según la invención es un material a base de fibras o está constituido por un tejido que permite fijar con facilidad el espesor del compuesto, es decir, el espesor total de la matriz y del refuerzo.

Un refuerzo según la invención puede ser no conductor (entre la lista dada anteriormente) y revestir la totalidad del elemento bipolar.

Un refuerzo según la invención puede asimismo ser no conductor (entre la lista dada anteriormente) pero estar cubierto por un revestimiento de laca metálica.

Ventajosamente, un refuerzo según la invención es al menos en parte conductor. Se procura entonces que las caras superior e inferior del elemento bipolar solo estén cubiertas parcialmente para evitar cualquier cortocircuito eléctrico entre las dos caras. Un marco periférico no conductor, constituido por ejemplo por un tejido no conductor impregnado de una resina se coloca entonces en la periferia del elemento bipolar.

Un refuerzo según la invención puede ser una rejilla de colector de corriente (Al o Cu) de luz de malla relativamente fina (preferiblemente <1 mm), para que la superficie del elemento bipolar no esté sometida a fenómenos de "olas" debidas a la luz de malla.

Como polímero(s) de impregnación que son apropiados en el cuadro de la invención, se pueden considerar:

5 - resinas termoendurecibles (poliésteres saturados o insaturados, vinilésteres, epoxi, poliuretanos y poliureas, poliimida bismaleimidadas, ...); un refuerzo con fibras largas puede entonces ser considerado debido a la estabilidad térmica, química y dimensional aportada por la reticulación;

10 - matrices termoplásticas, entre las cuales matrices de poliamida, policarbonato, poliamida-imida, poliéter-imida; en el caso de matrices termoplásticas empleadas como complemento de las fibras largas trenzadas o no, se puede entonces considerar un refuerzo adicional con la ayuda de fibras cortas para un comportamiento térmico y mecánico mejorado y una buena estabilidad dimensional.

15 Se puede emplear de manera preferente resinas epoxi, de poliuretano, de poliimida, acrílicas o estirénicas con una temperatura de transición vítrea Tg elevada que son por lo tanto rígidas a temperatura ambiente. Estas resinas tienen la ventaja de resistir a eventuales fugas de electrolito que podrían producirse al nivel del elemento bipolar que contienen.

20 Asimismo se pueden utilizar de manera ventajosa resinas monocomponentes, bicomponentes o resinas fotopolimerizables sin radiación UV con el fin de que su endurecimiento se lleve a cabo a temperatura ambiente y de que de este modo no sea necesario realizar un calentamiento.

Se podrán emplear resinas no cargadas o cargadas. Las resinas son de manera preferente no conductoras, incluso si se pueden emplear resinas conductoras para cubrir solo la superficie activa (o una parte de la superficie activa) del elemento.

25 Preferentemente, el(los) refuerzo(s) poroso(s) está(n) constituido(s) por al menos dos partes, una en cada cara del elemento bipolar.

30 Según una variante, los polos que forman terminales de carga del acumulador están constituidos por lengüetas que se extienden hacia el exterior en el espesor del acumulador en voladizo a partir del (de los) polímero(s) endurecido(s).

35 Según otra variante, los polos que forman terminales de carga del acumulador están constituidos por al menos dos contactos, uno dispuesto en una cara del acumulador y el otro de polaridad opuesta dispuesto en la otra cara del acumulador. Según esta variante, los polos están constituidos por al menos cuatro contactos, comprendiendo cada cara del acumulador al menos dos polos, uno negativo y uno positivo con un polo en cada esquina y los dos polos de una cara están enfrentados cada uno a los dos polos de la otra cara, siendo dos polos de una misma esquina de igual polaridad.

40 Una realización preferida consiste en un material compuesto con el(los) refuerzo(s) poroso(s) a base de fibras de carbono y una resina epoxi como polímero endurecido.

La invención tiene asimismo por objeto un procedimiento de realización de un embalaje de un acumulador electroquímico bipolar de litio que comprende un elemento bipolar, según el que se realizan las siguientes etapas:

45 a/ colocación de un subconjunto que comprende un elemento bipolar entre dos partes de al menos un refuerzo poroso impregnadas por al menos un polímero o uno o más monómeros en un molde,

50 b/ aplicación de una presión determinada por una y otra parte de las dos partes de refuerzo impregnadas del subconjunto en el molde hasta el endurecimiento del (de los) polímero(s).

Para la etapa a/, se puede considerar una impregnación de las dos partes de refuerzo poroso después de la colocación de las mismas desnudas alrededor del elemento bipolar.

55 De manera alternativa, se pueden considerar partes de refuerzo poroso preimpregnadas por al menos un polímero o uno o más monómeros (también designados en inglés con el término "prepreg").

60 Para realizar la etapa b/ del procedimiento según la invención, se utiliza una prensa para aplicar la presión necesaria para un contacto óptimo entre los componentes del elemento bipolar. Medidas de resistencias internas realizadas en elementos bipolares con un número de compartimentos diferentes, han revelado que la presión que se ha de ejercer depende del número de compartimentos apilados. Por ejemplo, para un elemento bipolar de una capacidad de 700 mAh, que incluye un número comprendido entre 1 y 13 compartimentos apilados, resulta que la presión que se ha de ejercer varía de 0,05 MPa a 0,5 MPa.

65 Preferentemente se realiza la etapa b/ a temperatura ambiente.

Un refuerzo según la invención es preferentemente capaz de mantener una porosidad suficiente, típicamente de

aproximadamente el 40 % a una presión que puede alcanzar 0,5 MPa, para permitir una buena impregnación del refuerzo por la resina durante la puesta a presión.

5 La invención se refiere finalmente a un ensamblaje, habitualmente designado como “paquete de baterías” realizado a partir de una pluralidad de acumuladores bipolares según la invención.

Un ensamblaje puede consistir en una puesta en serie eléctrica de acumuladores de contactos, por un apilamiento de acumuladores definidos anteriormente en el que los contactos de polaridad inversa entre dos acumuladores adyacentes están en contacto.

10 Otro ensamblaje puede consistir en una puesta en paralelo eléctrica de acumuladores de contactos, por una hilera de acumuladores definidos anteriormente, en el que los contactos de igual polaridad están conectados entre sí por una regleta de conexión eléctrica.

15 Otro ensamblaje puede consistir en una puesta en paralelo de acumuladores de contactos, por un apilamiento de acumuladores definidos anteriormente, en el que los contactos de igual polaridad entre dos acumuladores adyacentes están en contacto.

20 Ventajosamente, todos los acumuladores de un mismo ensamblaje tienen una misma potencia unitaria, típicamente del orden de 15 Wh.

Breve descripción de los dibujos

25 Otras ventajas y características de la invención pueden desprenderse de la descripción detallada realizada a modo ilustrativo y no limitativo con referencia a las siguientes figuras que representan respectivamente:

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

30 - la figura 2A es una vista frontal que muestra un elemento bipolar según la invención sin su embalaje,

- la figura 2B es una vista frontal que muestra un acumulador bipolar de iones de litio que comprende un elemento bipolar con su embalaje flexible según el estado de la técnica,

35 - la figura 2C es una vista frontal que muestra un acumulador bipolar de iones de litio que comprende un elemento bipolar con su embalaje rígido según el estado de la técnica,

- las figuras 3A a 3D son vistas esquemáticas en perspectiva de despiece ordenado de un acumulador bipolar de iones de litio con su embalaje y sus polos según una variante de la invención;

40 - la figura 3E es una vista en perspectiva de un acumulador bipolar de iones de litio con su embalaje según la invención obtenido según el procedimiento de las etapas 3A a 3D;

45 - las figuras 4A y 4B son respectivamente una vista en perspectiva acabada y una vista en perspectiva de despiece ordenado de un acumulador bipolar de iones de litio con su embalaje y sus polos según una variante de la invención;

- las figuras 5A y 5B son respectivamente una vista en perspectiva acabada y una vista en perspectiva de despiece ordenado de un acumulador bipolar de iones de litio con su embalaje y sus polos según otra variante de la invención;

50 - las figuras 6A y 6B son respectivamente una vista en perspectiva acabada y una vista en perspectiva de despiece ordenado de un ensamblaje en serie de una pluralidad de acumuladores según las figuras 5A y 5B;

- la figura 7 es una vista en perspectiva de despiece ordenado de un ensamblaje en paralelo de una pluralidad de acumuladores según las figuras 5A y 5B;

55 - la figura 8 es una vista en perspectiva acabada de un acumulador bipolar de iones de litio con su embalaje y sus polos según una variante de la invención;

60 - las figuras 9A y 9B son respectivamente una vista en perspectiva acabada de despiece ordenado de un ensamblaje en paralelo de una pluralidad de acumuladores según la figura 8.

Descripción detallada de realizaciones particulares

65 En el presente documento se precisa que los términos “conductor” y “no conductor” se utilizan con referencia a la conductividad eléctrica.

ES 2 502 466 T3

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

5 Esta batería incluye en la parte superior un sustrato conductor de aluminio 13 (colector de corriente terminal positiva) 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 negativa) y una capa activa 20 a base de material de inserción de litio negativo, tal como $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

10 En el interior de esta batería, un elemento bipolar 1 con un electrodo bipolar 10, también denominado colector de corriente bipolar, comprende una capa activa positiva 18 y una capa activa negativa 16 por una y otra parte de un sustrato conductor de aluminio 17 en forma de placa.

15 Los electrodos inferiores 20 y superior 14 están separados por el electrodo bipolar 1 por dos separadores 15, 19 en el que está presente un electrolito en forma líquida o de gel. La estanqueidad a los electrolitos de la batería entre las dos células electroquímicas adyacentes constituidas 14, 15, 16 y 18, 19, 20 está asegurada por una junta 22 que se realiza por deposición de resina o de cola en la periferia de todos los electrodos y la placa 17.

20 Un elemento bipolar 1 de al menos dos compartimentos que se desea embalar según la invención está por lo tanto constituido por los elementos 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 con su junta 22 como se representa en la figura 2A.

Un acumulador bipolar de iones de litio con su embalaje flexible 2 según el estado de la técnica está representado en la figura 2B. Los polos 3+, 3-, están aquí constituidos por láminas que se extienden en un plano transversal al exterior del embalaje 2.

25 Un acumulador bipolar de iones de litio con su embalaje rígido según el estado de la técnica se representa en la figura 2C. Los polos 3+, 3- están aquí constituidos por contactos metálicos en las caras delantera y trasera del embalaje 2.

30 De este modo, los embalajes de los acumuladores bipolares de iones de litio flexibles o rígidos según el estado de la técnica permiten, una vez selladas o soldadas, por una parte tabicar el electrolito líquido y evitar cualquier intercambio gaseoso con el aire ambiente y por otra parte realizar un contacto óptimo entre los componentes del elemento bipolar (figura 2C).

35 Sin embargo, los embalajes rígidos pueden tener un peso importante.

40 En la figura 3E se ha representado, un acumulador bipolar según la invención con un elemento bipolar 1 que proporciona una tensión de 24V y que está constituido por un número de trece compartimentos unitarios con materiales de cátodo y de ánodo respectivamente $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. El elemento bipolar 1 está encapsulado en un embalaje rígido constituido por un material compuesto que incluye una resina epoxi 5 y un tejido 4 de fibras de carbono.

Para realizar este acumulador 1 de embalaje rígido se ha procedido de la siguiente manera:

45 Etapa 1:

El espesor de solo el elemento bipolar 1 es de 3 mm. El espesor de cada parte 4a, 4b del tejido 4 de fibras de carbono empleado es del orden de 1 mm y típicamente inferior a 5 mm.

50 Dos partes 4a, 4b de tejido bidireccional 4 de fibras de carbono están dispuestas en toda la superficie del elemento bipolar 1 previamente estanqueizado con una resina 22 en su periferia: las dos partes 4a, 4b del refuerzo poroso 4 desbordan de esta manera de la superficie del elemento polar 1 sobre una anchura periférica al menos igual a 2 mm (figura 3A).

55 Etapa 2:

Un molde M cuyas dimensiones son elegidas para ser del orden de las dimensiones finales del ensamblaje que se desea obtener está dispuesto en las bandejas de una prensa (figura 3B).

60 A continuación, el elemento bipolar 1 cubierto por el tejido 4 de fibras de carbono se coloca en el molde (figura 3C).

En el fondo del molde se deposita una resina 5. La misma resina 5 se deposita sobre la parte superior (parte 4a) del tejido 4. La resina 5 es preferentemente una resina epoxi.

65 Se puede asimismo prever el enrollamiento del elemento bipolar en un único tejido 4 de fibras preimpregnado de resina (designado en inglés con el término "preg"), lo que permite no tener que depositar resina en el molde encima de una parte 4a de tejido desnudo.

Etapa 3:

5 Una presión del orden de 0,5 MPa se aplica al subconjunto. La presión se mantendrá hasta el endurecimiento de la resina 5 (figura 3D).

10 Finalmente, cuando la resina 5 se ha endurecido, el elemento bipolar 1 con su embalaje rígido de material compuesto 4,5 en el que está encapsulado se retira de la prensa. El acumulador bipolar de iones de litio así obtenido 1, 4, 5 tiene un espesor exterior a base de resina 5 igual al espesor del tejido 4 de fibras de carbono (figura 3E).

El acumulador según la invención representado en la figura 3E no comprende polos positivo y negativo, es decir colectores de corriente terminales.

15 A continuación se detallan diferentes variantes de realización de acumuladores con sus polos.

20 Según una variante, se puede en primer lugar realizar un acumulador según la invención con polos en forma de dos lengüetas 3+, 3- que se extienden de un mismo lado en el espesor (figura 4A). Se realiza en primer lugar un elemento bipolar 1 con lengüetas 3+, 3- que se extienden de un mismo lado hacia el exterior en el espesor del elemento bipolar. La realización del acumulador con su embalaje según la invención se lleva a cabo entonces como se ha explicado anteriormente con referencia a las etapas 1 a 3, con dos partes de refuerzo 4a, 4b en forma de marco de tejidos o mantas no conductores y una resina 5 colada sobre las mismas (figura 4B). La longitud de las lengüetas metálicas 3+, 3- es evidentemente elegida para sobresalir de la resina 5 endurecida, por el lado del acumulador (figura 4A).

25 Según otra variante, se puede realizar un acumulador de acuerdo con la invención con polos en forma de dos contactos 3+, 3-, cada uno en una de las caras del embalaje (figura 5A). La realización del acumulador con su embalaje se realiza entonces como se ha explicado anteriormente con referencia a las etapas 1 a 3, con dos partes de refuerzo 4a, 4b en forma de marco de tejidos o mantas conductores, dos partes de refuerzo adicionales 6a, 6b en forma de marco de tejidos o mantas no conductores y una resina 5 colada sobre las mismas (figura 5B). Los marcos de refuerzo 4a, 4b conductores tienen sensiblemente las dimensiones de superficie de la parte funcional del elemento bipolar 1, es decir, sin su parte que forma la junta 22 en su periferia. Los marcos de refuerzos adicionales 6a, 6b que son no conductores están por su parte dispuestos en la periferia de los marcos 4a, 4b. Partes de hojas metálicas 7+, 7- solidarizadas a los marcos de refuerzos 4a, 4b conductores forman de este modo los contactos 3+, 3-. Se puede considerar solidarizar estas partes de hojas metálicas a los marcos 4a, 4b antes del colado de la resina 5 o después, una vez que la misma ha endurecido. En este último caso, se procura dejar partes de marcos 4a, 4b libres durante el colado de la resina 5.

40 Tal como se ha representado en la figura 6A, se puede realizar un ensamblaje 8 de alta tensión eléctrica, habitualmente designado como "paquete de baterías", sin ninguna conexión eléctrica adicional, poniendo en serie varios acumuladores según la figura 5A. Para ello, se apila la polaridad de los acumuladores según la figura 5A poniendo en contacto los contactos 3+, 3- de polaridad inversa entre dos acumuladores adyacentes, como se ha representado en la figura 6B. Se precisa aquí que en esta figura 6B que es una vista en perspectiva de despiece ordenado, se ven únicamente los contactos 3- de igual polaridad para todos los acumuladores. De este modo, apilando un número de diez acumuladores con elementos bipolares idénticos de potencia unitaria igual a 15 Wh, se puede obtener un ensamblaje o paquete de baterías 8 capaz de proporcionar una tensión de 240 V.

50 Tal como se ha representado en la figura 7, se puede realizar un ensamblaje o paquete de baterías 8' de alta energía, con un mínimo de conexión eléctrica adicional, poniendo en paralelo varios acumuladores según la figura 5A. Para ello, se disponen contiguos la pluralidad de acumuladores según la figura 5A poniendo en contacto los contactos positivos por una parte y los contactos negativos por otra parte entre dos acumuladores adyacentes. El número de conexiones eléctricas es mínimo ya que solo dos regletas 9+, 9- son añadidas por una y otra parte de la hilera de acumuladores, formando estas regletas 9+, 9- de este modo colectores de corriente terminales del paquete 8. De este modo, formando una hilera de diez acumuladores con elementos bipolares idénticos de potencia unitaria igual a 15 Wh, se puede obtener un ensamblaje o paquete de baterías 8 de potencia total 150 Wh. Los autores de la invención piensan de este modo que tal ensamblaje 8 según la figura 7 está completamente adaptado para su implantación en un vehículo automóvil denominado micro-híbrido.

60 En la figura 8, se ha representado esquemáticamente un acumulador con cuatro polos de los que dos son negativos 3- y dos positivos 3+, todos en forma de lengüetas metálicas conectadas al elemento bipolar 1 y replegadas sobre las caras de un acumulador. Más exactamente, cada lengüeta 3 está replegada sobre una de las caras del acumulador en una esquina. En una misma esquina, dos lengüetas de igual polaridad están replegadas respectivamente cada una en una cara. Dicho de otro modo, cada cara de un acumulador comprende cuatro polos de los que dos son negativos 3- y dos positivos 3+ con un polo en cada esquina y los cuatro polos de una cara están enfrentados cada uno a los cuatro polos de la otra cara, siendo dos polos de una misma esquina de igual polaridad.

65 Tal como se ha representado en la figura 9A, se puede realizar un ensamblado o paquete de baterías 8'' de alta

energía, sin ninguna conexión eléctrica adicional, poniendo en paralelo varios acumuladores según la figura 8. Para ello, se apila la pluralidad de los acumuladores según la figura 8 poniendo en contacto todos los contactos 3+. 3- de polaridad inversa entre dos acumuladores adyacentes, como se ha representado en la figura 9B. De este modo, formando un apilamiento de diez acumuladores con elementos bipolares idénticos de potencia unitaria igual a 15 Wh, se puede obtener un ensamblado o paquete de baterías 8 de potencia total de 150 Wh. El ensamblaje 8" según la figura 9B es de este modo una alternativa al ensamblaje 8' según la figura 7, para constituir un paquete de baterías de 150 Wh. Una ventaja importante del ensamblaje de las figuras 9A y 9B respecto del de la figura 7 es su compacidad. Cabe señalar que es posible limitarse a dos contactos por cara pero el hecho de disponer uno en cada una de las esquinas de las células bipolares como se ha representado en la figura 9B, permite mejorar la conductividad resultante del ensamblaje o paquete de baterías.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un acumulador electroquímico bipolar de litio (A) que comprende al menos un elemento bipolar (1) y un embalaje (4, 5) que encapsula el elemento bipolar, caracterizado porque el embalaje está constituido por un material compuesto que comprende una matriz y al menos un refuerzo poroso, cuya matriz comprende al menos un polímero endurecido (5) que impregna el(los) refuerzo(s) poroso(s), revistiendo el(los) refuerzo(s) poroso(s) (4) y el(los) polímero(s) endurecido(s) (5) el elemento bipolar y manteniendo una presión determinada a una y otra parte de este último, para de este modo mantener un contacto determinado entre sus constituyentes.
- 10 2.- Un acumulador electroquímico bipolar de litio (A) según la reivindicación 1, en el que el(los) refuerzo(s) poroso(s) es(son) un(os) tejido(s) y/o una(s) manta(s)
- 15 3.- Un acumulador electroquímico bipolar de litio (A) según la reivindicación 1 o 2, en el que el(los) refuerzo(s) poroso(s) (4) es (están) constituido(s) por al menos dos partes (4a, 4b), de las que está una en cada cara del elemento bipolar (1).
- 20 4.- Un acumulador electroquímico bipolar de litio (A) según una de las reivindicaciones anteriores, en el que los polos (3+, 3-) que forman terminales de carga del acumulador están constituidos por lengüetas que se extienden hacia el exterior en el espesor del acumulador en voladizo, a partir del (de los) polímero(s) endurecido(s).
- 25 5.- Un acumulador electroquímico bipolar de litio (A) según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los polos (3+, 3-) que forman terminales de carga del acumulador están constituidos por al menos dos contactos, uno dispuesto en una cara del acumulador y el otro de polaridad opuesta dispuesto en la otra cara del acumulador.
- 30 6.- Un acumulador electroquímico bipolar de litio (A) según la reivindicación 5, en el que los polos están constituidos por al menos cuatro contactos, comprendiendo cada cara del acumulador al menos dos polos, uno negativo (3-) y uno positivo (3+) con un polo en cada esquina y los dos polos de una cara están enfrentados cada uno a los dos polos de la otra cara, siendo dos polos de una misma esquina de igual polaridad.
- 35 7.- Un acumulador electroquímico bipolar de litio (A) según una de las reivindicaciones 2 a 6, en el que el(los) refuerzo(s) poroso(s) son a base de fibras de carbono y el polímero endurecido es una resina epoxi.
- 40 8.- Un procedimiento de realización de un embalaje de un acumulador electroquímico bipolar de litio (A) que comprende un elemento bipolar, según el que se realizan las siguientes etapas:
- a/ colocación de un subconjunto que comprende un elemento bipolar (1) entre dos partes (4a, 4b) de al menos un refuerzo poroso impregnadas por al menos un polímero (5) o uno o más monómeros en un molde M,
- b/ aplicación de una presión P determinada por una y otra parte de las dos partes de refuerzo impregnadas del subconjunto en el molde, hasta el endurecimiento del (de los) polímero(s).
- 45 9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, según el que se realiza la etapa a/ por impregnación de las dos partes (4a, 4b) de refuerzo poroso después de la colocación de las mismas desnudas alrededor del elemento bipolar.
- 50 10.- Un procedimiento según la reivindicación 8, según el que se realiza la etapa a/ con partes de refuerzo poroso preimpregnadas por al menos un polímero o uno o más monómeros.
- 11.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, según el que se realiza la etapa b/ a temperatura ambiente.
- 12.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 11, según el que se realiza la etapa b/ con una presión P comprendida entre 0,05 MPa y 0,5 MPa.
- 55 13.- Un ensamblaje (8) que comprende un apilamiento de acumuladores según la reivindicación 5, en el que los contactos (3+, 3-) de polaridad inversa entre dos acumuladores adyacentes están en contacto.
- 60 14.- Un ensamblaje (8') que comprende una hilera de acumuladores según la reivindicación 5, en el que los contactos (3+, 3-) de igual polaridad están conectados entre sí por una regleta de conexión eléctrica (9+, 9-).
- 65 15.- Un ensamblaje (8'') que comprende un apilamiento de acumuladores según la reivindicación 6, en el que los contactos (3+, 3-) de igual polaridad entre dos acumuladores adyacentes están en contacto.
- 16.- Un ensamblaje según una de las reivindicaciones 13 a 15, en el que todos los acumuladores tienen una misma potencia unitaria.

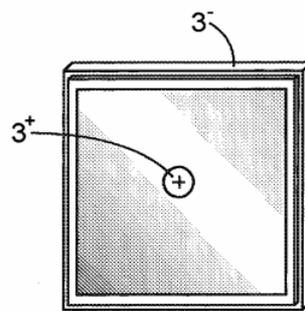
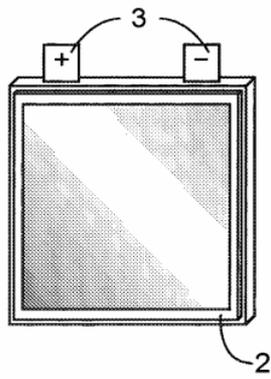
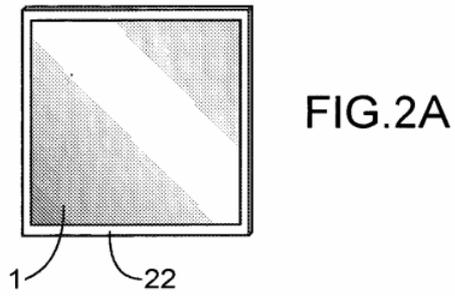
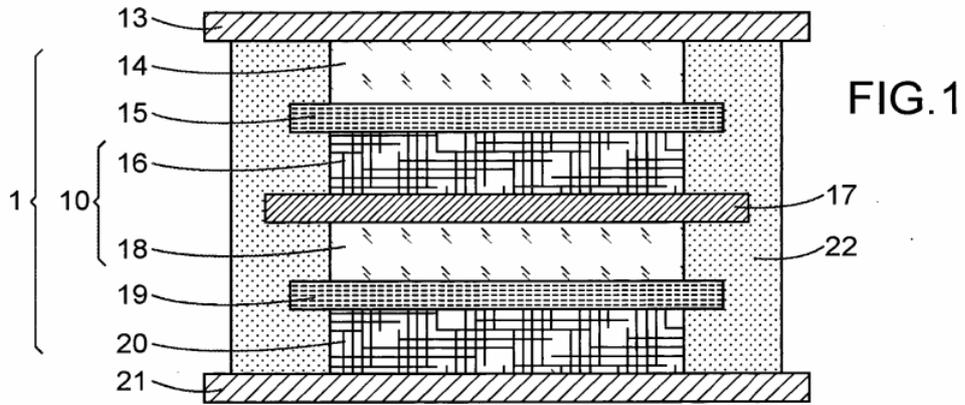


FIG.2B

FIG.2C

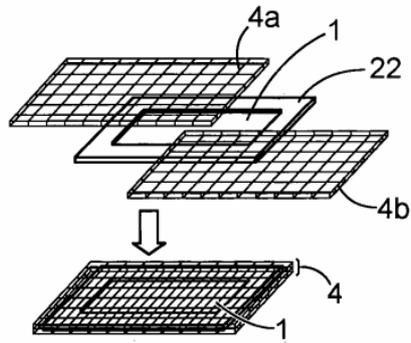


FIG. 3A

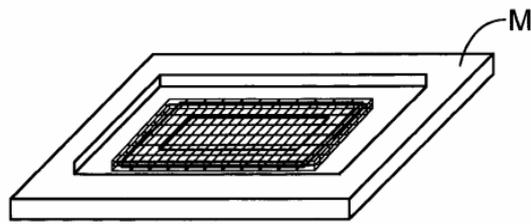


FIG. 3B

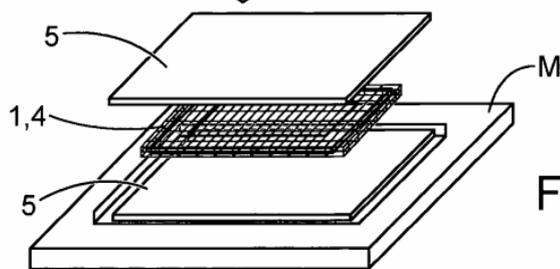


FIG. 3C

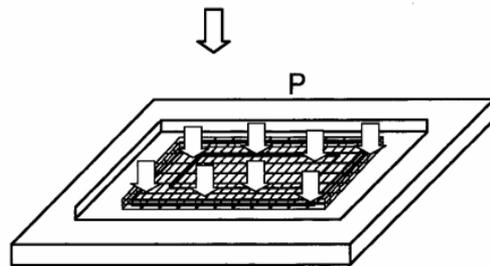


FIG. 3D

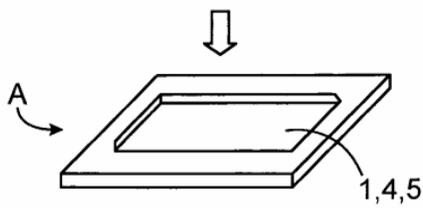


FIG. 3E

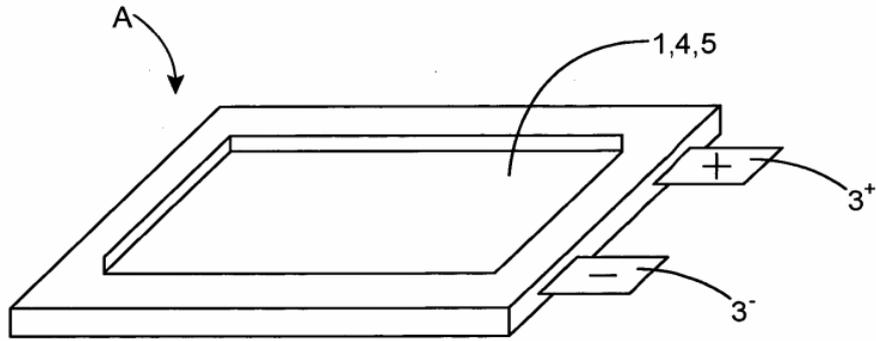


FIG. 4A

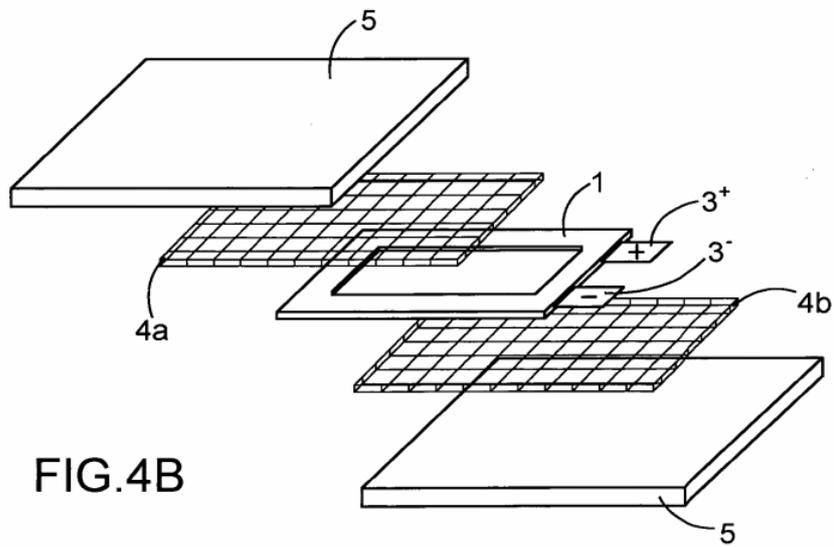


FIG. 4B

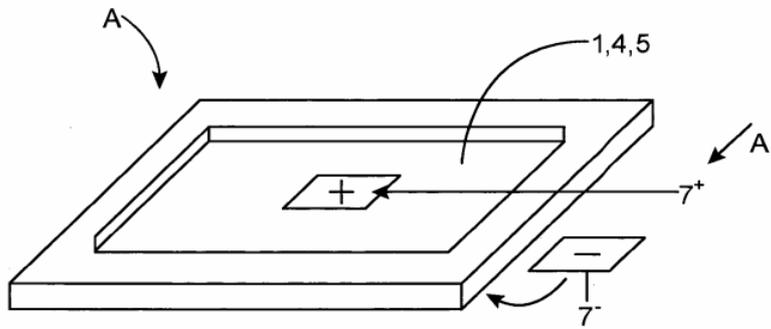


FIG. 5A

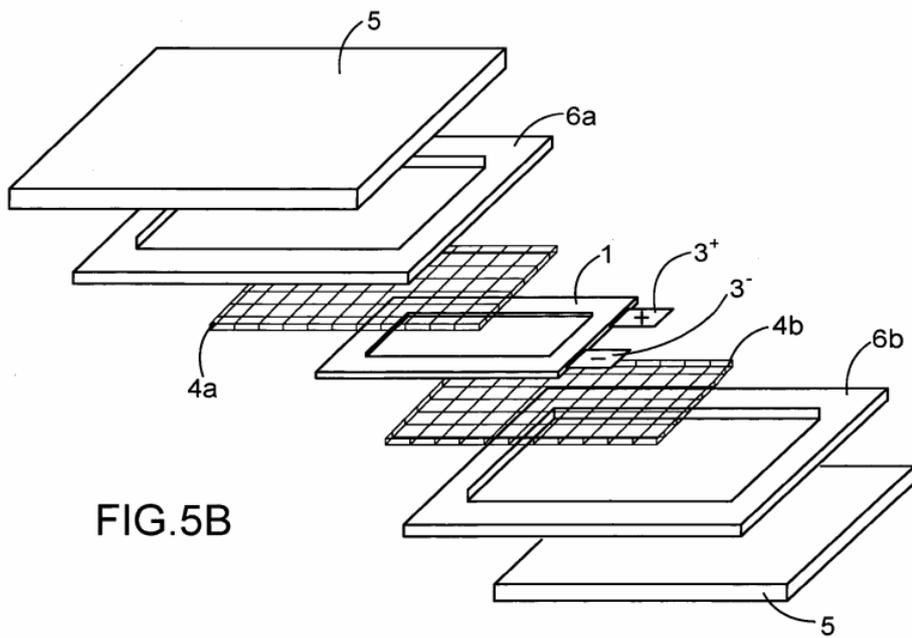


FIG. 5B

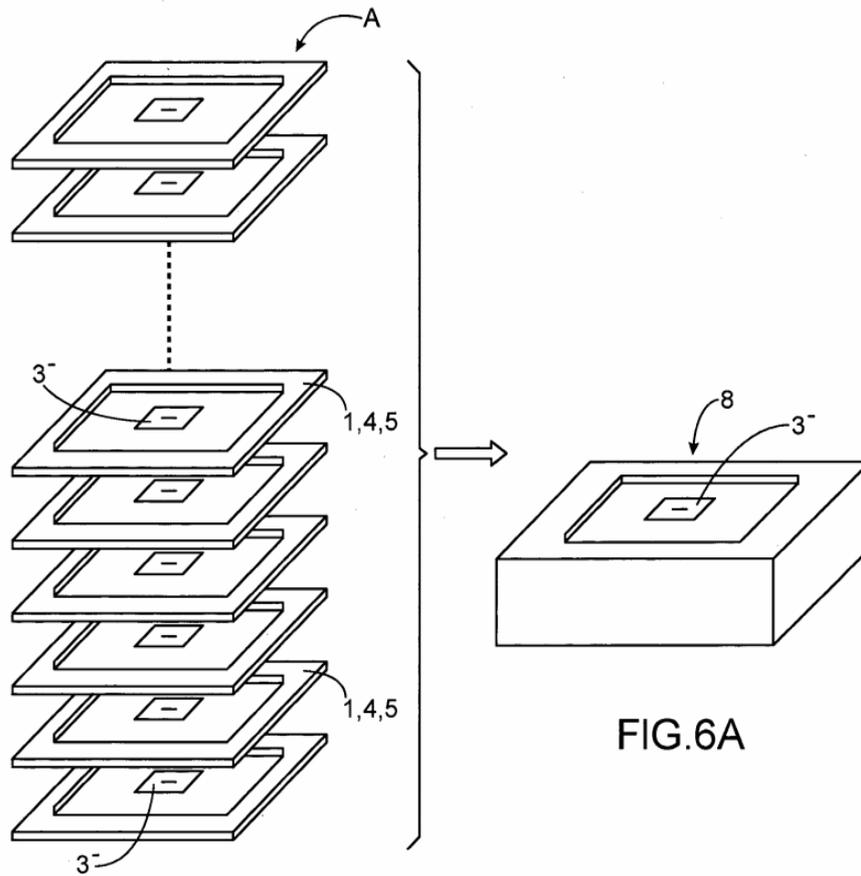


FIG.6B

FIG.6A

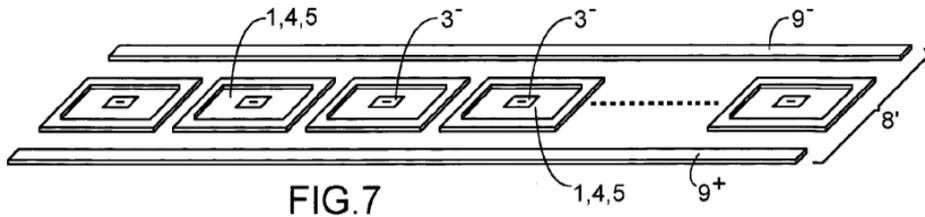


FIG. 7

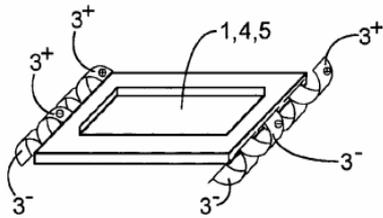


FIG. 8

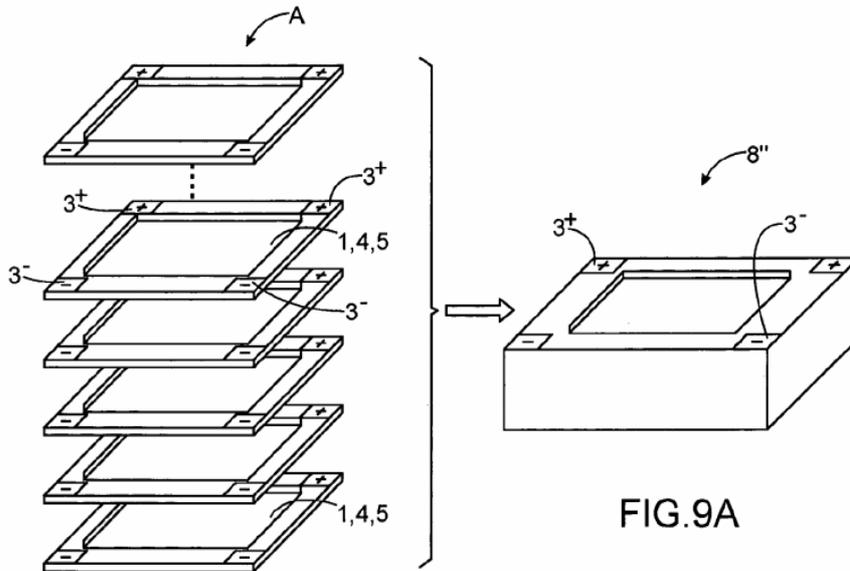


FIG. 9A

FIG. 9B