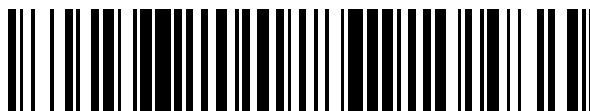


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 098**

51 Int. Cl.:

H01M 10/05 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/04 (2006.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2011 E 11725454 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2014 EP 2583347**

54 Título: **Acumulador electroquímico de litio con arquitectura bipolar que funciona sobre la base de un par de electrodos de litio-azufre**

30 Prioridad:

17.06.2010 FR 1054819

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.02.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 528 098 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Acumulador electroquímico de litio con arquitectura bipolar que funciona sobre la base de un par de electrodos de litio-azufre

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un acumulador electroquímico de litio con arquitectura denominada bipolar específica que comprende, en cada célula electroquímica un par de electrodos específicos que permiten, además del hecho de suministrar una tensión, conferir a dicho acumulador una gran capacidad másica.

10

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

15 Estado de la técnica anterior

Los dispositivos de almacenamiento de energía son de manera clásica acumuladores electroquímicos que funcionan basándose en el principio de células electroquímicas adecuadas para suministrar una corriente eléctrica gracias a la presencia en cada una de ellas de un par de electrodos (respectivamente, un electrodo positivo y un electrodo negativo) separados por un electrolito, comprendiendo los electrodos materiales específicos adecuados para reaccionar según una reacción de oxidorreducción, por medio de la cual hay una producción de electrones que generan corriente eléctrica y producciones de iones que circularán de un electrodo al otro por medio de un electrolito.

20

25 Los acumuladores más frecuentes que se suscriben a este principio son los siguientes:

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

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

30

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

* los acumuladores de ion de Li que usan de manera clásica, en su totalidad o en parte, materiales litiados como materiales de electrodo.

35

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

40

45

Por sus propiedades intrínsecas, los acumuladores de ion de Li resultan por tanto particularmente interesantes para los campos en los que la autonomía es un criterio primordial, tal como es el caso de los campos de la informática, el vídeo, la telefonía, los transportes tales como los vehículos eléctricos, los vehículos híbridos o incluso los campos médicos, espaciales, de la microelectrónica.

50

Desde un punto de vista funcional, los acumuladores de ion de litio funcionan basándose en el principio de la intercalación-desintercalación del litio en el interior de los materiales constitutivos de los electrodos de las células electroquímicas del acumulador.

55

Más precisamente, la reacción que genera la producción de corriente (es decir, cuando el acumulador está en modo de descarga) consiste en la transferencia, por medio de un electrolito conductor de iones de litio, de cationes de litio procedentes de un electrodo negativo que se intercala en la red aceptora del electrodo positivo, mientras que electrones provenientes de la reacción en el electrodo negativo alimentarán el circuito exterior al que están conectados los electrodo positivo y negativo.

60

Los primeros acumuladores de litio comprendían metal litio a nivel de sus electrodos negativos, lo que proporcionaba una tensión nominal de célula elevada y excelentes densidades de energía másica y volumétrica, pero con el riesgo de formación de dendritas de litio tras la repetición de un determinado número de ciclos, pudiendo estar dendritas generar el deterioro de elementos constitutivos de las células electroquímicas, pudiendo ocasionar fenómenos de cortocircuito.

65

Para paliar estos inconvenientes se han propuesto, como alternativa al litio metal, acumuladores que comprenden una célula electroquímica que comprende el siguiente par de electrodos:

- un electrodo negativo a base de un material carbonado, tal como grafito;
- un electrodo positivo a base de óxido de metal de transición litiado de tipo LiMO_2 , donde M designa Co, Ni, Mn.

No obstante, debido al uso de grafito para la constitución del electrodo negativo, tales acumuladores no presentan un comportamiento de potencia óptimo.

Para paliar este inconveniente, se ha propuesto reemplazar el grafito por un material litiado, en particular, por óxido de titanio litiado $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Sin embargo, esto conlleva una disminución de la tensión nominal de célula (pasando esta última de 3,6 V a 2,5 V), lo que conlleva, por consiguiente, una disminución de la densidad de energía del acumulador monocélula.

Con el fin de realizar un acumulador con este tipo de material de electrodo negativo al tiempo que se conserva una densidad de energía comparable a la de los acumuladores que usan grafito, la idea es realizar un acumulador que comprende una pluralidad de células electroquímicas montadas en serie, con el fin de aumentar la tensión global del acumulador, al tiempo que se trata de limitar la masa y el volumen del mismo.

Una arquitectura apropiada para poner en serie células electroquímicas, sin perjudicar la masa ni el volumen del acumulador resultante, es la arquitectura denominada "bipolar", que consiste en apilar varias células electroquímicas separadas entre sí por un sustrato colector de corriente, estando una cara de este sustrato ocupada por un electrodo de una célula mientras que la cara opuesta de este sustrato está ocupada por un electrodo de signo opuesto de una célula adyacente. Este tipo de arquitectura permite reducir la resistencia eléctrica del conjunto con respecto a un acumulador que estuviera compuesto por una pluralidad de células conectadas entre sí mediante conectores exteriores.

Esta arquitectura bipolar también permite limitar las masas y los volúmenes inútiles.

Sobre la base de esta arquitectura, los autores de la presente invención se propusieron poner en práctica un nuevo tipo de acumulador de litio que no presentara riesgo de degradación de los elementos constitutivos del acumulador por la formación de dendritas de litio metálico y, lo que es más, que presentara una gran capacidad másica.

Exposición de la invención

Los autores de la presente invención descubrieron así, de modo sorprendente, que al usar un par específico de electrodos, resulta posible obtener un acumulador que presenta las ventajas mencionadas anteriormente.

Un acumulador de este tipo corresponde a un acumulador electroquímico de litio que comprende al menos una primera célula electroquímica y al menos una segunda célula electroquímica separadas entre sí por un sustrato colector de corriente, sustrato que soporta sobre una primera cara un electrodo de dicha primera célula electroquímica y sobre una segunda cara opuesta a dicha primera cara un electrodo de signo opuesto de dicha segunda célula electroquímica, comprendiendo cada célula un electrodo positivo y un electrodo negativo separados por un electrolito, caracterizado porque el electrodo positivo comprende un compuesto litiado y el electrodo negativo comprende azufre elemental.

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

Por electrodo positivo se entiende, de manera clásica, en lo anterior y en lo sucesivo, el electrodo que actúa como cátodo, cuando el acumulador suministra corriente (es decir, cuando está en proceso de descarga) y que actúa como ánodo cuando el acumulador está en proceso de carga.

Por electrodo negativo se entiende, de manera clásica, en lo anterior y en lo sucesivo, el electrodo que actúa como ánodo, cuando el acumulador suministra corriente (es decir, cuando está en proceso de descarga) y que actúa como cátodo, cuando el acumulador está en proceso de carga.

Por azufre elemental se entiende el elemento azufre no combinado con uno o más elementos químicos.

Por compuesto litiado se entiende un compuesto que comprende el elemento litio combinado con uno o más elementos químicos.

La innovación de la invención reside, entre otras cosas, en el diseño de un acumulador con arquitectura bipolar que comprende, a nivel de los electrodos negativos constitutivos de las células electroquímicas, azufre elemental (utilizándose este elemento más comúnmente para participar en la constitución de electrodo positivo) de modo que se aprovechen las ventajas inherentes al uso de azufre elemental y se asocie el azufre elemental presente en el

electrodo negativo con un compuesto litiado presente en el electrodo positivo, no formando la reacción electroquímica global durante la descarga del acumulador (y tampoco durante la carga del acumulador) litio metálico, que pueda materializarse en forma de dendritas de litio metálico perjudiciales para la seguridad del acumulador.

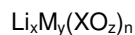
- 5 En particular, el uso de azufre elemental permite obtener un acumulador que presenta una capacidad másica importante (siendo la capacidad específica del azufre de 1675 mAh.g⁻¹).

10 En el electrodo negativo, el azufre elemental puede sumarse a otros elementos, tales como carbono en diferentes formas. Así, el material constitutivo del electrodo negativo puede ser un material compuesto que comprende azufre elemental y carbono.

15 Es más, la tensión global del acumulador puede adaptarse a la aplicación prevista en función del número de células electroquímicas constitutivas del acumulador, al tiempo que se mantiene una compacidad interesante para las aplicaciones portátiles gracias la arquitectura bipolar.

Los compuestos litiados que participan en la constitución de los electrodos positivos de los acumuladores de la invención son compuestos litiados polianiónicos de metales de transición, óxidos litiados de metales de transición y las mezclas de los mismos.

- 20 Como ejemplos de compuestos litiados polianiónicos de metales de transición pueden citarse los compuestos litiados que responden a la siguiente fórmula general:



- 25 en la que:

* M representa un elemento seleccionado de Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ti, Al, Si, B, Cr, Mo y las mezclas de los mismos;

- 30 * X representa un elemento seleccionado de P, Si, Ge, S, V y As;

* x, y, z y n son números enteros o números decimales positivos seleccionados de tal modo que la carga total de los cationes compense la carga total de los aniones, de modo que el compuesto sea eléctricamente neutro.

- 35 Preferiblemente, M representa un elemento seleccionado de Mn, Fe, Co, Ni, Cu, V, Ti, B, Cr, Mo y las mezclas de los mismos.

40 Más precisamente, tales compuestos pueden corresponder al caso en el que X corresponde al elemento fósforo P, en cuyo caso esos compuestos constituyen compuestos de fosfatos de litio. Tales compuestos pueden ser, por ejemplo, LiFePO₄ o Li₃V₂(PO₄)₃.

Como ejemplos de compuestos de óxidos litiados de metales de transición pueden citarse los compuestos de la siguiente fórmula:

- 45 LiMO₂

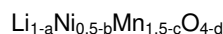
en la que M es un elemento seleccionado de Ni, Co, Mn, Al y las mezclas de los mismos.

- 50 A modo de ejemplos de tales óxidos pueden citarse los óxidos litiados LiCoO₂, LiNiO₂ y los óxidos mixtos Li(Ni,Co,Mn)O₂ (tal como Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂) también conocido con la denominación NMC), Li(Ni,Co,Al)O₂ (tal como Li(Ni_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05})O₂) también conocido con la denominación NCA) o Li(Ni,Co,Mn,Al)O₂.

- 55 En particular, los óxidos Li(Ni_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05})O₂ y Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ permiten obtener rendimientos electroquímicos similares o sensiblemente más elevados que los óxidos de tipo LiMO₂ (representando M un solo metal y no una mezcla) para un coste inferior o igual y una estabilidad química mejorada en particular en el estado cargado.

Pueden citarse, también, como ejemplos de óxidos litiados, óxidos litiados que comprenden manganeso y/o aluminio.

- 60 Más precisamente, puede tratarse de óxidos que responden a la siguiente fórmula:



- 65 estando a, b, c y d comprendidos entre -0,1 y +0,1, es decir, que cada uno de los parámetros a, b, c y d es superior o igual a -0,1 e inferior o igual a +0,1.

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

5 Pueden citarse también como óxidos litiados que comprenden manganeso, los óxidos litiados de fórmulas LiMn_2O_4 o LiNiMnO_4 .

10 Ventajosamente, el electrodo positivo comprende LiFePO_4 , siendo este material, en particular, intrínsecamente seguro, debido a su estabilidad térmica y electroquímica. Es más, este material no es tóxico y es poco costoso, pudiendo realizarse su síntesis a partir de materias primeras baratas y abundantes.

15 Tal como se mencionó anteriormente, el sustrato colector de corriente soporta sobre una primera cara un electrodo de dicha primera célula electroquímica y, sobre una segunda cara opuesta a dicha primera cara, un electrodo de dicha segunda célula electroquímica, lo que significa, en otras palabras, que el sustrato colector de corriente soporta sobre una primera cara un electrodo positivo de dicha primera célula electroquímica y sobre una segunda cara opuesta a dicha primera cara un electrodo negativo de dicha segunda célula electroquímica o viceversa.

20 En el caso particular de los acumuladores de la invención es necesario por tanto que el material constitutivo del sustrato colector de corriente sea estable tanto con respecto al azufre elemental que participa en la composición del electrodo negativo como con respecto al compuesto litiado que participa en la composición del electrodo positivo.

Un sustrato colector de corriente según la invención y que responde a las condiciones de estabilidad mencionadas anteriormente es ventajosamente un sustrato de aluminio y/o aleación de aluminio.

25 Gracias al par de electrodos constitutivos de las células electroquímicas de los acumuladores de la invención, no es necesario recurrir a sustratos colectores de corriente de estructura compleja, tal como puede ser el caso de los acumuladores con arquitectura bipolar de la técnica anterior, en los que, por motivos de estabilidad con respecto a los materiales de electrodo, el sustrato colector de corriente presenta una estructura bicara, en la que cada cara está constituida por un material distinto al de la otra cara.

30 Es más, no es necesario recurrir a sustratos de otros elementos metálicos, tales como los sustratos de cobre usados de manera clásica.

35 La posibilidad de usar aluminio o una aleación de aluminio para constituir los sustratos colectores de corriente presenta la ventaja de permitir la obtención de acumuladores de litio que presentan una densidad de energía másica importante, debido concretamente a la baja densidad del aluminio (que puede evaluarse como de $2,699 \text{ g/cm}^3$).

40 En cuanto al electrolito presente entre el electrodo positivo y el electrodo negativo de cada célula electroquímica, preferiblemente es un electrolito líquido que comprende una sal de litio.

45 Así, por ejemplo, el electrolito líquido puede comprender un disolvente o una mezcla de disolventes de tipo carbonato, tales como el carbonato de etileno, el carbonato de propileno, el carbonato de dimetilo o el carbonato de dietilo, y/o un disolvente o una mezcla de disolventes de tipo éter, tal como el dimetoxietano, el dioxolano, el dioxano, el dimetil éter de tetraetilenglicol (conocido con la abreviatura TEGDME) y las mezclas de los mismos en el que se disuelve una sal de litio.

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

El electrolito líquido mencionado anteriormente puede disponerse, en las células electroquímicas de los acumuladores de la invención, para impregnar un separador, que está dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo de la célula electroquímica.

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

El electrolito también puede ser un electrolito sólido, tal como un electrolito polimérico que comprende una sal de litio.

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

65 Un acumulador específico según la invención es un acumulador para el que, para cada célula, el electrodo positivo

comprende LiFePO_4 y el electrodo negativo comprende azufre elemental.

El uso de este par de electrodos para participar en la constitución de las células electroquímicas de los acumuladores de la invención es particularmente ventajoso porque, ya sea para el azufre elemental o para LiFePO_4 , estos dos materiales son intrínsecamente seguros y también son poco costosos, lo que puede resultar ser muy interesante para el desarrollo de vehículos eléctricos, que requieren acumuladores fiables y baratos.

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

Los acumuladores según la invención están particularmente adaptados para productos que requieren arquitecturas de integración compactas (tales como en los sistemas a bordo, los sistemas autónomos), en los que se requiere una energía importante. Este tipo de exigencias pueden encontrarse en los campos de los productos que requieren una alimentación autónoma, lo que es el caso de los campos de la informática, el vídeo, la telefonía, los transportes tales como los vehículos eléctricos, los vehículos híbridos, o incluso los campos médicos, espaciales, de la microelectrónica.

La invención se describirá a continuación en referencia al modo de realización particular definido a continuación en referencia a las figuras adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

La figura única representa un acumulador según la invención según un modo de realización particular.

Exposición detallada de modos de realización particulares

El ejemplo presentado a continuación ilustra la preparación de un acumulador según la invención representado en la figura única adjunta, estando este acumulador compuesto por un apilamiento de una primera célula electroquímica y de una segunda célula electroquímica separadas por un sustrato colector de corriente de aluminio denominado "bipolar", comprendiendo cada célula respectivamente un electrodo negativo que comprende azufre elemental y un electrodo positivo que comprende LiFePO_4 separados por un electrolito que comprende una sal de bistrimetilsulfonilimiduro de litio en una mezcla de dos disolventes de éter.

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

Se prepara un electrodo positivo de la siguiente composición:

* el 80% en masa de LiFePO_4 ;

* el 10% en masa de negro de carbono super P;

* el 10% en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF);

según el siguiente protocolo:

- pesada de los polvos de LiFePO_4 y de negro de carbono por separado;

- preparación de una disolución de N-metilpirrolidona (NMP) que comprende el PVDF;

- adición progresiva en dicha disolución de los polvos mencionados anteriormente a la vez que se procede a un mezclado mediante agitación mecánica;

- tras la obtención de una mezcla homogénea, recubrimiento con ayuda de una rasqueta micrométrica de una cara de un chapa de aluminio de 20 μm de grosor con dicha mezcla de modo que se obtenga una capa que presenta un grosor de 200 μm ;

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

- segundo secado de la capa a 80°C durante 48 horas, para eliminar cualquier traza de agua residual, mediante lo

cual la capa resultante constituye el electrodo positivo.

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

5 Se prepara un electrodo negativo de la siguiente composición:

* el 80% en masa de azufre elemental;

* el 10% en masa de negro de carbono super P;

10

* el 10% en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF)

según el siguiente protocolo:

15 - pesada de los polvos de azufre elemental y de negro de carbono por separado;

- preparación de una disolución de N-metilpirrolidona (NMP) que comprende el PVDF;

20 - adición progresiva en dicha disolución de los polvos mencionados anteriormente a la vez que se procede a un mezclado mediante agitación mecánica;

- tras la obtención de una mezcla homogénea, recubrimiento con ayuda de una rasqueta micrométrica de una cara de una chapa de aluminio de 20 μm de grosor con dicha mezcla de modo que se obtenga una capa que presenta un grosor de 100 μm ;

25

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

30 - segundo secado de la capa a 50°C durante 48 horas, para eliminar cualquier traza de agua residual, mediante lo cual la capa resultante constituye el electrodo negativo.

3) Realización del sustrato denominado "sustrato bipolar"

35 Se realiza el sustrato bipolar poniendo en práctica el protocolo operativo expuesto en el párrafo 1) anterior sobre una primera cara de una chapa de aluminio de 20 μm de grosor y el protocolo operativo expuesto en el párrafo 2) anterior sobre una segunda cara de la misma chapa, siendo esta segunda cara opuesta a dicha primera cara.

4) Realización del apilamiento

40 Tras el recorte para dar el formato seleccionado, se comprimen los electrodos preparados según los protocolos expuestos en los párrafos 1 y 2 y el sustrato bipolar preparado según protocolo el expuesto en el párrafo 3, por separado a 2 t/cm² a temperatura ambiente.

Se realiza el acumulador representado en la figura única en dos etapas.

45

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

50

Una segunda etapa, realizada en atmósfera inerte, consiste en introducir, por la cara abierta, en las dos células entre el electrodo positivo y el electrodo negativo un separador de polipropileno/polietileno embebido de un electrolito líquido a base de bistrimetilsulfonilimiduro de litio LiTFSI (1 mol.l⁻¹) en disolución en una mezcla 50/50 en volumen de dimetil éter de tetraetilenglicol (TEGDME)/dioxolano.

55

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

Al final de estas etapas diferentes, se obtiene, según lo representado en la figura única, un acumulador electroquímico de litio que comprende:

60

- una primera célula 1 electroquímica que comprende un electrodo 3 positivo periférico que comprende LiFePO₄ depositado sobre un sustrato 5 conductor de aluminio y, enfrente, un electrodo 7 negativo que comprende azufre elemental depositado sobre una primera cara de un sustrato 9 conductor de aluminio, estando dicho electrodo negativo y dicho electrodo positivo separados entre sí por un separador 11 embebido de un electrolito tal como se definió anteriormente; y

65

- 5 - una segunda célula 13 electroquímica que comprende un electrodo 15 negativo periférico que comprende azufre elemental depositado sobre un sustrato 17 conductor de aluminio y, enfrente, un electrodo 19 positivo que comprende LiFePO_4 depositado sobre una segunda cara de dicho sustrato 9 conductor de aluminio, siendo dicha segunda cara opuesta a dicha primera cara, estando dicho electrodo negativo y dicho electrodo positivo separados entre sí por un separador 21 embebido de un electrolito tal como se definió anteriormente.

REIVINDICACIONES

1. Acumulador electroquímico de litio que comprende al menos una primera célula electroquímica y al menos una segunda célula electroquímica separadas entre sí por un sustrato colector de corriente, sustrato que soporta sobre una primera cara un electrodo de dicha primera célula electroquímica y sobre una segunda cara opuesta a dicha primera cara un electrodo de signo opuesto de dicha segunda célula electroquímica, comprendiendo cada célula un electrodo positivo y un electrodo negativo separados por un electrolito, caracterizado porque el electrodo positivo comprende un compuesto litiado seleccionado de los compuestos litiados polianiónicos de metales de transición, los óxidos litiados de metales de transición y las mezclas de los mismos y el electrodo negativo comprende azufre elemental.
2. Acumulador según la reivindicación 1, en el que los compuestos litiados polianiónicos de metales de transición responden a la siguiente fórmula general:
- $$\text{Li}_x\text{M}_y(\text{XO}_z)_n$$
- en la que:
- * M representa un elemento seleccionado de Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ti, Al, Si, B, Cr, Mo y las mezclas de los mismos;
 - * X representa un elemento seleccionado de P, Si, Ge, S, V y As;
 - * x, y, z y n son números enteros o decimales positivos seleccionados de tal modo que la carga total de los cationes compense la carga total de los aniones, de modo que el compuesto sea eléctricamente neutro.
3. Acumulador según la reivindicación 2, en el que los compuestos litiados polianiónicos son LiFePO_4 o $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.
4. Acumulador según la reivindicación 1, en el que los compuestos de óxidos litiados son compuestos que responden a la siguiente fórmula:
- $$\text{LiMO}_2$$
- en la que M es un elemento seleccionado de Ni, Co, Mn, Al y las mezclas de los mismos.
5. Acumulador según la reivindicación 1, en el que los compuestos de óxidos litiados son óxidos litiados que comprenden manganeso y/o aluminio.
6. Acumulador según la reivindicación 5, en el que los compuestos de óxidos litiados que comprenden manganeso responden a la siguiente fórmula:
- $$\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_{0,5-b}\text{Mn}_{1,5-c}\text{O}_{4-d}$$
- estando a, b, c y d comprendidos entre -0,1 y +0,1, es decir, que cada uno de los parámetros a, b, c y d es superior o igual a -0,1 e inferior o igual a +0,1.
7. Acumulador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el electrodo positivo comprende LiFePO_4 .
8. Acumulador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato colector de corriente es de aluminio o de aleación de aluminio.
9. Acumulador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrolito es un electrolito líquido que comprende una sal de litio.
10. Acumulador según la reivindicación 9, en el que la sal de litio se selecciona de LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$, el bistrifluorometilsulfonilimiduro de litio $\text{LiN}[\text{SO}_2\text{CF}_3]_2$ y las mezclas de los mismos.
11. Acumulador según la reivindicación 9 ó 10, en el que el electrolito comprende uno o más disolventes de la familia de los carbonatos y/o de la familia de los éteres.

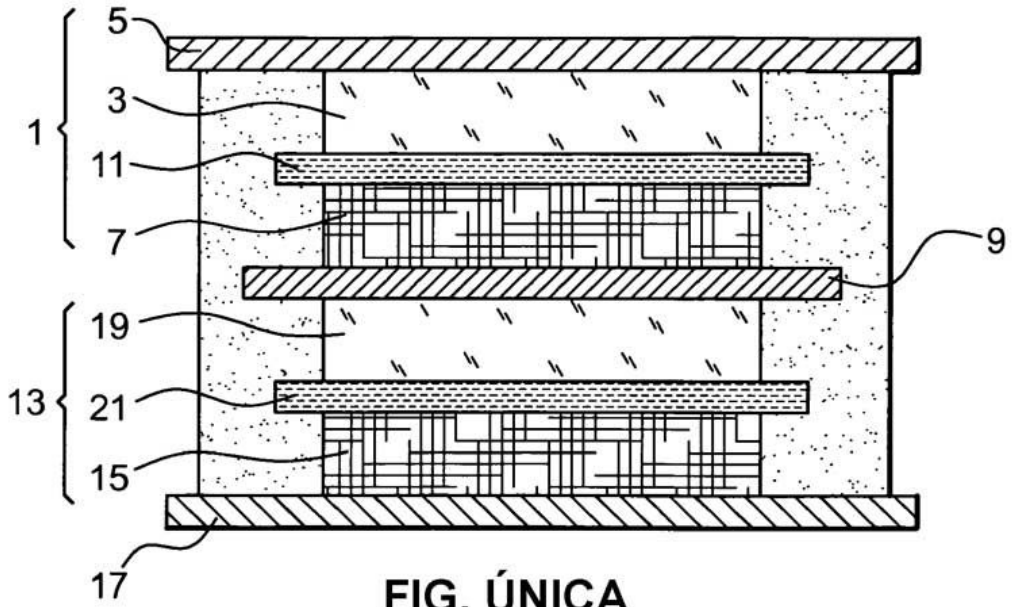


FIG. ÚNICA