

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 522**

51 Int. Cl.:

H01M 6/50 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01)
H01M 4/74 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 10/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2012 E 12718289 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2695231**

54 Título: **Precursor de acumulador de iones de litio con electrodo de sacrificio de litio y electrodo de conversión textil positivo**

30 Prioridad:

06.04.2011 FR 1152972

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

12.05.2015

73 Titular/es:

**ELECTRICITÉ DE FRANCE (100.0%)
22-30 Avenue de Wagram
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**VIDAL, ELODIE y
LASCAUD, STÉPHANE**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 535 522 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

Precursor de acumulador de iones de litio con electrodo de sacrificio de litio y electrodo de conversión textil positivo

5 **Sector de la técnica**

La invención se refiere a un precursor de un acumulador de iones de litio que contiene un electrodo de sacrificio de litio metálico, así como a un método de fabricación de un acumulador de iones de litio a partir de un precursor tal.

10 **Estado de la técnica**

La expresión « iones de litio » (iones de Li) define generalmente una tecnología en la que el cátodo y el ánodo comprenden cada uno un material que reacciona electroquímicamente de forma reversible con el litio, y un electrolito que contiene iones de litio. Los materiales que reaccionan electroquímicamente de forma reversible con el litio son, por ejemplo, materiales de inserción que contienen o no contienen litio, o carbono o materiales de conversión. El electrolito contiene generalmente sales de litio fluoradas en solución en un disolvente orgánico aprótico.

La solicitud de patente francesa FR 2 870 639 en nombre de la Solicitante describe un electrodo para acumuladores de iones de litio que se caracteriza por la presencia, en la superficie del colector de electrones, de una capa de material electroquímicamente activo « nanoestructurado » que contiene nanopartículas formadas por un compuesto, por ejemplo un haluro del metal o metales que forman el colector de electrones. La estructura particular del material electroquímicamente activo permite mejorar los rendimientos de los acumuladores en términos de potencia y densidad de energía másica.

La solicitud de patente francesa FR 2 901 641, también en nombre de la Solicitante, describe un perfeccionamiento del electrodo nanoestructurado mencionado anteriormente, que reside principalmente en la estructura textil del electrodo y los semiacumuladores (electrodo + separador) fabricados a partir de dicho electrodo.

F.Badway *et al.* (F. Badway, N. Pereira, F. Cosandey, C.G. Amatucci, J. Electrochem. Soc., 150, A1209 (2003)) estudiaron la reacción del litio con los fluoruros metálicos tales como los fluoruros de hierro o de bismuto. Esta reacción conduce a la conversión del fluoruro metálico en una capa nanoestructurada de metal y de fluoruro de litio. Los fluoruros de hierro presentan en particular numerosos intereses. En primer lugar, la reacción de los fluoruros de hierro con los iones de litio permite alcanzar capacidades teóricas elevadas (571 mAh/g para el FeF_2 y 712 mAh/g para el FeF_3) en comparación con la capacidad teórica de un material de electrodo positivo convencional tal como el LiCoO_2 (274 mAh/g) y, sobre todo, el potencial de esta reacción de conversión es compatible con el uso como un electrodo positivo en una batería de iones de litio. Además, los fluoruros de hierro son de bajo coste y de baja toxicidad para el medio ambiente. En la práctica, Badway *et al.* han obtenido, con acumuladores que consisten en un electrodo positivo a base de nanocompuestos de FeF_3 (85 % de FeF_3 /15 % de C) y un electrodo negativo de litio metálico, una capacidad reversible de 600 mAh/g en el material compuesto es decir, una ganancia de un 400 % en comparación con un electrodo positivo convencional a base de LiCoO_2 , a una tensión media de 2,2 V, es decir una ganancia final de un 200 % en la energía con un ciclo a 70 °C.

La Solicitante, en el marco de investigaciones con el objetivo de perfeccionar los acumuladores de iones de litio que comprenden electrodos nanoestructurados, ha mostrado que es posible, para el experto en la materia, formar una capa de conversión a base de fluoruro un oxifluoruro de hierro por tratamiento electroquímico de un sustrato a base de hierro. Dicho tratamiento es por ejemplo una polarización anódica con un potencial comprendido entre 10 y 60 V/NHE (Electrodo Normal de Hidrógeno) en una solución que contiene fluoruro de amonio NH_4F a una concentración comprendida entre 0,05 mol/l y 0,1 mol/l en etilenglicol no anhidro. Este tratamiento más seguido por una etapa de aclarado en un disolvente tal como metanol seguido de secado en un horno a una temperatura de 120 °C durante una hora. El electrodo obtenido de este modo tiene una capa de conversión que comprende fluoruro de hierro.

Los acumuladores de iones de litio que buscan un electrodo positivo a base de fluoruro de hierro (u otros fluoruros u oxifluoruros metálicos) son sin embargo más complejos que los acumuladores de iones de litio convencionales.

De hecho, cuando se usa un electrodo positivo nanoestructurado asociado con un electrodo de este tipo por ejemplo a base de grafito para la fabricación de baterías de iones de litio, uno se encuentra con el problema de que el acumulador formado de este modo no tiene fuente de litio.

La idea en la base de la presente invención es usar, como fuente de iones de litio, un electrodo de sacrificio.

60

El uso de electrodos de sacrificio de litio para la fabricación de acumuladores ya se conoce.

Por lo tanto, la Patente de Estados Unidos N° 5 871 863, por ejemplo, divulga el uso de un electrodo de sacrificio de litio con el fin de aumentar la capacidad en términos de masa y volumen de electrodos positivos a base de óxido de manganeso litiado (LiMn_2O_4), teniendo este material una capacidad de volumen que es inferior de un 10 % a un 20 % a la del material de LiCoO_2 presentado como material de referencia. Una tira de litio o de aleación de litio de

65

sacrificio se pone en contacto directa o indirectamente con el electrodo positivo formado por óxido de manganeso litiado. En un modo de realización, un conductor de electrones se intercala entre la tira de litio y el electrodo positivo con el fin de limitar la naturaleza exotérmica de la reacción de autodescarga entre estos dos elementos en presencia de una solución de electrolito. Esta reacción de autodescarga conduce a la inserción de una cantidad adicional de iones de litio en el material de electrodo positivo. Teniendo en cuenta la estructura en láminas de los electrodos y del acumulador, es necesario, para garantizar una distribución uniforme de los iones de litio, aplicar la tira a la totalidad de la superficie del electrodo positivo, en otras palabras, la relación entre el área de superficie geométrica de la tira de litio y el área de superficie geométrica acumulativa de los electrodos positivos no debería ser demasiado baja e idealmente debería tender hacia 1 (cuando toda la superficie de los electrodos positivos está cubierta por la tira de litio). El grosor de la tira usada en el ejemplo de la Patente de Estados Unidos N° 5 871 863 es de 30 µm.

La Solicitante, objetivo de perfeccionar los acumuladores de iones de litio que comprenden electrodos nanoestructurados tales como los que se describen en la patente francesa 2 901 641, ha descubierto que, en virtud de la estructura textil de los electrodos positivos y en virtud de una disposición en particular de los diferentes componentes del acumulador, era posible usar litio metálico como fuente de litio, y ésto de manera mucho más sencilla que en la patente de Estados Unidos N° 5 871 863 que se ha analizado anteriormente.

En efecto, en el precursor de acumulador de la presente invención, que se describe en detalle a continuación, se aprovecha el hecho de que la estructura textil de los electrodos positivos nanoestructurados, incluso cuando se apilan los unos a los otros o se enrollan sobre ellos mismos, permite el paso de iones de litio en todas las direcciones y, en particular, en una dirección perpendicular al plano de los electrodos textiles. El resultado es una difusión regular de los iones de litio en todo el acumulador y/o precursor de acumulador.

En la presente invención, por lo tanto, no es necesario aplicar una tira de litio sobre cada uno de los electrodos receptores de litio (tal como en la Patente de Estados Unidos N° 5 871 863), sino una sola tira de litio, o un número poco elevado de tiras, con un grosor que es relativamente mayor, que es suficiente para introducir la cantidad de litio deseada de una forma regular en todos los electrodos positivos receptores de iones de litio.

Objeto de la invención

En consecuencia, la presente invención proporciona un precursor de acumulador de iones de litio que comprende a la vez uno o varios electrodos textiles nanoestructurados superpuestos y al menos un electrodo de litio de sacrificio, es decir, un electrodo de litio o de aleación de litio que se consumirá parcial o totalmente en el transcurso de la producción del acumulador definitivo a partir del precursor de acumulador.

El precursor de acumulador de la presente invención comprende

- uno o varios módulos de electrodos formados cada uno por
 - (a) al menos un precursor de electrodo positivo textil, formado por una estructura metálica textil, con superficie fluorada u oxifluorada, a base de uno o varios metales de transición de los grupos 4 a 12 de la Tabla Periódica de los Elementos,
 - (b) un separador polimérico, impregnado con una solución de una sal de litio en un disolvente orgánico aprótico, recubriendo dicho separador la totalidad de la superficie del precursor de electrodo positivo textil (a),
 - (c) un precursor de electrodo negativo que forma una matriz sólida, preferentemente continua, en la que está contenida la estructura formada por (a) y (b), y
- al menos un electrodo de litio metálico, formado por una tira de litio metálico soportada por un conductor eléctrico, separada del o de los módulos de electrodos por un separador polimérico impregnado con una solución de una sal de litio en un disolvente orgánico aprótico,

La relación de la superficie geométrica acumulada de la tira o de las tiras de litio en la superficie geométrica acumulada del conjunto de los precursores de electrodos positivos textiles estando comprendida en el intervalo que va de 0,05 a 0,33, preferentemente de 0,1 a 0,25.

El precursor de acumulados de la presente invención contiene por lo tanto uno o varios « módulos de electrodos » formados cada uno por un precursor de electrodo negativo que forma una matriz, preferentemente continua, en la que está contenido un precursor de electrodo positivo textil o un apilamiento de varios precursores de electrodo positivo textil, un separador polimérico impregnado con un electrolito líquido que recubre las fibras del precursor de electrodo positivo y el aislamiento por lo tanto total del precursor de electrodo negativo.

El precursor de electrodo negativo comprende un material de inserción de iones de litio usado habitualmente en los acumuladores de iones de litio. El experto en la materia conoce los materiales de este tipo. A título de ejemplos, se pueden mencionar ejemplos de materiales tales como grafito, carbono u óxido de titanio. El precursor de electrodo negativo comprende además de forma ventajosa un aglutinante polimérico, preferentemente poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) o un copolímero de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno (PVDF-HFP).

Cada precursor de electrodo positivo comprende

- 5 - un colector de electrones que contiene uno o varios metales de transición de los grupos 4 a 12 de la Tabla Periódica de los Elementos, y
- en la superficie del colector de electrones, una capa de fluoruro u oxifluoruro formada por tratamiento químico o electroquímico del colector de electrones.

10 Durante la preparación del acumulador a partir del precursor de acumulador de la presente invención, la capa de fluoruro u oxifluoruro de al menos un metal de transición en la superficie del colector de electrones, reaccionara con los iones de litio que provienen del electrodo de litio de sacrificio para formar una capa de conversión nanoestructurada. Esta capa de conversión nanoestructurada, que se describe con detalle en las solicitudes de patente FR 2 870 639 y FR 2 901 641, constituye el material electroquímicamente activo del electrodo positivo del acumulador de iones de litio. Contiene nanopartículas que tienen un diámetro medio comprendido entre 1 y 15 1000 nm, preferentemente entre 10 y 300 nm, o aglomerados de tales nanopartículas.

El o los metales de transición del colector de electrones se eligen preferentemente entre el grupo formado por níquel, cobalto, manganeso, cobre, cromo y hierro, siendo el hierro particularmente preferente.

20 En un modo de realización particularmente preferente, el precursor de electrodo positivo textil es de acero sin alear o débilmente aleado, fluorado u oxifluorado en la superficie.

El precursor de electrodo positivo y el electrodo positivo tienen una estructura textil, dicho de otro modo una estructura formada por una multitud de fibras yuxtapuestas y/o entremezcladas, de forma ordenada o desordenada. Se puede tratar en particular de una estructura textil tejida o de una estructura textil no tejida.

La estructura textil usada para formar el precursor de electrodo positivo está formada preferentemente por hilos muy finos, poco espaciados los unos de los otros. De hecho, cuanto más finos son los hilos y más elevado el número de hilos por unidad de superficie, es más elevada la superficie específica (determinada por BET o por espectroscopía de impedancia electroquímica). La finura de los hilos puede estar limitada en cualquier modo por la aptitud del trefilado de los metales o aleaciones metálicas usadas. Aunque determinados metales y aleaciones tales como cobre, aluminio, bronce, platón y determinados aceros aleados con cromo y con níquel son muy adecuados para el trefilado y se pueden obtener de este modo en forma de hilos muy finos, otros metales o aleaciones tales como los aceros ordinarios son más difíciles de trefilar y son más convenientes para estructuras con fibras cortas, tales como las protegidas.

De forma general, el diámetro equivalente de la sección de los hilos o de las fibras metálicas que forman el precursor de electrodo positivo está comprendido entre 5 μm y 1 mm, preferentemente entre 10 μm y 100 μm y en particular entre 15 μm y 50 μm . Por « diámetro equivalente » se entiende el diámetro del círculo que posee la misma superficie que la sección de los hilos o de las fibras.

En el electrodo positivo, la capa de conversión (material electrón químicamente activo) recubre preferentemente toda la superficie del colector de electrones y preferentemente tiene un grosor comprendido entre 30 nm y 15000 nm, en particular entre 30 nm y 12000 nm.

El precursor del electrodo positivo textil a tiene preferentemente una estructura no tejida, formada por fibras cortas que tienen preferentemente una longitud media comprendida entre 1 cm y 50 cm, preferentemente entre 2 cm y 20 cm, y un diámetro equivalente entre 5 μm y 50 μm .

50 La Solicitante usa preferentemente fieltros de lana de acero disponibles en el mercado. Estos fieltros tienen preferentemente una densidad comprendida entre 0,05 y 5 g/cm^3 , en particular entre 1 y 3 g/cm^3 , siendo estos valores los determinados sobre un fieltro comprimido por aplicación de una presión de 100 kPa.

El precursor de electrodo positivo, debido a su estructura textil, es permeable a los iones, y en particular a los sillones derritió que provienen del electrodo de sacrificio. Cuando esta estructura textil es muy densa, puede ser deseable aumentar esta permeabilidad o « porosidad » perforando la estructura textil con agujeros o aberturas que se reparten preferentemente de forma regular sobre toda la superficie de la estructura textil. Estos agujeros se añaden entonces a los presentes de forma natural en la estructura textil. Cuando, en la presente solicitud, se mencionan los « agujeros » o « aberturas » del precursor del electrodo textil positivo, este término engloba siempre las aberturas intrínsecas a la estructura textil y las creadas en ocasiones por ejemplo por perforación de la estructura textil.

El precursor de electrodo positivo está cubierto, sobre toda su superficie, por un revestimiento polimérico que asegura la función del separador. En el precursor de acumulador de la presente invención, este revestimiento polimérico está impregnado e hinchado por un electrolito líquido aprótico que contiene al menos una sal de litio. En la presente invención el revestimiento de separador hinchado por el electrolito líquido tiene preferentemente un

grosor lo suficientemente débil para que la estructura textil del precursor de electrodo positivo sea siempre aparente. Dicho de otro modo, el depósito del separador no obtura preferentemente totalmente las aberturas, agujeros o mallas de la estructura textil, tanto si ésta está tejida como no tejida.

5 La no obturación de estos agujeros por el separador no es sin embargo una característica técnica esencial de la invención y la presente invención funcionará igualmente cuando el separador polimérico postura totalmente las aberturas del electrodo textil. De hecho, el separador impregnado con una solución de una sal de litio es permeable a los millones de litio que provienen del electrodo de sacrificio y por lo tanto dejará pasar estos millones durante el primer ciclo.

10 El vacío potencial del precursor de electrodo positivo recubierto con el separador se llenará a continuación con el material del precursor de electrodo negativo, el conjunto formado por el precursor de electrodo positivo, el separador impregnado con el electrolito líquido y el precursor de electrodo negativo que forma un módulo de electrodos. Por lo tanto, de este modo se puede definir una tasa de vacío del precursor de electrodo positivo recubierto con el separador que es igual al volumen del precursor de electrodo negativo de cada módulo de electrodos en base al volumen total de dicho módulo de electrodos. Esta tasa de vacío está comprendida preferentemente entre un 20 y un 90 %, preferentemente entre un 25 y un 75 % y en particular entre un 50 y un 70 %.

20 El grosor de cada módulo de electrodos puede variar en muy amplia medida en función del número de electrodos textiles superpuestos los unos sobre los otros. Por lo general está comprendido entre 100 μm y 5 cm, preferentemente entre 150 μm y 1 cm y en particular entre 200 μm y 0,5 cm.

25 Aunque la deposición de un revestimiento fino de separador sobre el precursor de electrodo positivo textil se pudiera realizar mediante diferentes métodos apropiados, tales como inmersión, pulverización o deposición química en fase vapor, la deposición de este revestimiento se realiza preferentemente por vía electroquímica y en particular de acuerdo con una técnica conocida con el nombre de cataforesis. Esta técnica en la que se introduce la estructura metálica a revestir, como cátodo, en una solución acuosa que contiene los componentes de base del revestimiento a depositar, permite de hecho una deposición extremadamente fina, regular y continua, que cubre la totalidad de la superficie de una estructura, incluso si la geometría es muy compleja. Para poder emigrar hacia el cátodo, es decir, hacia la estructura textil, el componente a depositar debe tener una carga positiva. Por ejemplo, se conoce el uso de monómeros catiónicos que, después de la deposición sobre el cátodo y polimerización, forman un revestimiento de polímero insoluble.

35 En un modo de realización preferente del precursor de acumulador de la presente invención, el separador es un separador depositado por cataforesis a partir de una solución acuosa que contiene tales monómeros catiónicos, preferentemente monómeros catiónicos que comprenden grupos funcionales de amonio cuaternario. En consecuencia, el separador es preferentemente un revestimiento de polímero formado por un polímero que contiene grupos funcionales de amonio cuaternario.

40 Los expertos en la materia conocen las sales de litio incorporadas en los electrolitos líquidos, que se pueden usar en los acumuladores de iones de litio. Por lo general se trata de sales de litio fluoradas. A modo de ejemplo, se pueden mencionar LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiPF_6 y LiBF_4 . Preferentemente, dicha sal se elige entre el grupo que consiste en LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , LiPF_6 , y LiBF_4 .

45 En general, dicha sal se disuelve en un disolvente orgánico aprótico anhidro formado generalmente por mezclas en proporciones variables de carbonato de propileno, carbonato de dimetilo y carbonato de etileno. Por lo tanto, dicho electrolito comprende por lo general, tal como sabe el experto en la materia, al menos un carbonato cíclico o acíclico, preferentemente cíclico. Por ejemplo, dicho electrolito es LP30, compuesto disponible en el mercado en la sociedad Merck que contiene carbonato de etileno (EC), carbonato de di metilo (DMC) y LiPF_6 , conteniendo la solución un mol/litro de sal y cantidades idénticas de cada uno de los dos disolventes.

50 Tal como se ha explicado anteriormente, el precursor de acumulador de la presente invención contiene además al menos un electrodo « de sacrificio » de litio metálico. Este electrodo se denomina de este modo porque, durante el primer ciclo de formación en el transcurso del que el precursor de acumulador de la presente invención se convierte en acumulador de iones de litio, este electrodo se consume parcial o totalmente. Este electrodo de sacrificio está formado preferentemente formado por una tira de litio metálico soportada por un conductor eléctrico. Este conductor eléctrico es por ejemplo una placa de cobre y desempeña el papel de colector de electrones del electrodo de litio.

60 El precursor de acumulador de la presente invención presenta la ventaja de poder funcionar con tiras disponibles en el mercado que tienen grosores convencionales comprendidos entre 50 μm y 150 μm . gracias a la libre difusión de los iones de litio a través de los precursores de electrodo positivo textil, una sola tira suficientemente gruesa, o dos tiras que intercalan en sándwich uno o varios módulos de electrodos, permiten suministrar la totalidad de los precursores de electrodos positivos con una cantidad suficiente de iones de litio.

65 La relación de la superficie geométrica acumulada de la o las tiras de litio en la superficie geométrica acumulada del conjunto de los precursores de electrodos positivos textiles está comprendida en el intervalo que va de 0,05 a 0,33,

preferentemente de 0,1 a 0,25. En otras palabras, para una tira de litio se usarán preferentemente de 3 a 20 electrodos textiles positivos, preferentemente 4 a 10 electrodos positivos, con una superficie geométrica idéntica a la de la tira de litio.

- 5 En el caso de módulos de electrodos revestidos, el electrodo de sacrificio de litio puede rodear la estructura revestida y/o encontrarse en el centro de la misma.

Lo que sigue a continuación es un ejemplo de cálculo de las dimensiones del electrodo de sacrificio necesarias para proporcionar la cantidad apropiada de litio:

10 Para un precursor de acumulador de 10 Ah formado por un apilamiento de 2 módulos de electrodos de 5 Ah, formado cada uno por : (a) 5 precursores de electrodo positivo textil ; b) un separador polimérico que recubre la totalidad de la superficie de los precursores de electrodo positivo textil ; c) un electrodo negativo a base de grafito, cuya capacidad máscica reversible es de 340 mAh/g, un polímero aglutinante, carbono, que forma una matriz sólida con una densidad de 1,7 g/cm³, (después de la impregnación por el electrolito) con una capacidad de volumen de 405 mAh/cm³ y que llena el volumen libre en el interior de los 5 precursores de electrodo positivo con su separador (a) + (b).

20 Cada precursor de electrodo positivo tiene una densidad aparente de 2,3 g/cm³, una tasa de vacío de un 64 %, un grosor de 142 µm. posee una capa de conversión formada por fluoruro de hierro, FeF₃, de gramaje y 5 mg/cm² de superficie geométrica. Su capacidad máscica durante el ciclo es de 500 mAh/g de fluoruro de hierro y la capacidad necesaria para formar la capa de conversión nanoestructurada es de 712 mAh/g. Cada precursor de electrodo positivo está revestido con una capa de separado hinchada por el electrolito de 5 µm de grosor. El conjunto de precursor de electrodo positivo con su separador (a) + (b) tiene por lo tanto un grosor de 142 + 2 * 5 = 152 µm y un tasa de vacío de un 41 %.

25 Cada módulo que comprende 5 electrodos positivos textiles tendrá, durante el ciclo, una capacidad de 5 * 5 mg/cm² * 500 mAh/g = 12,5 mAh/cm². El grosor de un módulo de electrodos positivos textiles con su separador es de 5 x 152 = 760 µm. El volumen ocupado por un módulo, es decir por los 5 precursores de electrodos positivos

30 textiles con su separador, es de
$$\frac{5000mAh}{12,5mAh/cm^2} * 760 \cdot 10^{-4} cm = 30,4cm^3 .$$

35 La tasa de vacío de la totalidad de precursor de electrodo positivo con su separador (a) + (b) siendo de un 41 %, el volumen libre en el interior del precursor de electrodo positivo textil con su separador es de 30,4 * 0,41 = 12,5 cm³. La capacidad del precursor de electrodo negativo que ocupa este volumen de 12,5 cm³ será de 12,5 cm³ x 405 mAh/cm³ = 5 Ah. Esta capacidad es la misma que la del módulo de electrodos positivos textiles que tiene asociada para un funcionamiento equilibrado del acumulador.

40 Durante la primera reducción electroquímica del electrodo positivo textil, habrá que proporcionar una cantidad de iones de litio que corresponden a 712 mAh/g de capa de conversión que es 712 mAh/g * 5 mg/cm² = 3,56 mAh/cm². Además, con el fin de colocar el electrodo negativo a un potencial inferior al del electrodo positivo y para proporcionar iones de litio que permanecerán atrapados en el electrodo negativo durante la primera carga-descarga del acumulador, es interesante proporcionar, con la ayuda del electrodo de sacrificio, una capacidad igual a aproximadamente un 10 % de la capacidad del electrodo negativo, o sea, para cada módulo de 12,5 mAh/cm², una capacidad de 1,25 mAh/cm².

45 Por lo tanto, se trata de proporcionar una capacidad de 3,56 mAh/cm² a cada uno de los 5 electrodos positivos del módulo y 1,25 mAh/cm² al electrodo negativo que ocupa el volumen libre del electrodo positivo con su separador, es decir, una capacidad total de 19,05 mAh/cm². Un electrodo de sacrificio de litio metálico que puede proporcionar esta capacidad después de un proceso de oxidación electroquímica del litio metálico en iones de litio debe tener un grosor mínimo de

$$\frac{19,05}{1000} Ah/cm^2 * \frac{1}{26,8Ah/mol} * 6,9g/mol * \frac{1}{0,54g/cm^3} = 9,1 \cdot 10^{-3} cm = 91\mu m$$

55 Por lo tanto, un precursor de acumulador formado por dos módulos de electrodos necesitará el uso de dos tiras de litio con un grosor mínimo de 91 µm o bien una sola tira de litio cuyo grosor mínimo será de 2 * 91 = 182 µm.

60 Además, tal como ya se ha mencionado en la introducción, será interesante sobredimensionar el electrodo de sacrificio de litio de modo que no se consuma totalmente durante la etapa de conversión del precursor de acumulador. De hecho, este electrodo de litio residual se podrá usar de forma ventajosa, con respecto a la vida del acumulador, para recuperar, en forma de litio metálico, el litio incorporado en los electrodos negativos y positivos del

acumulador y por tanto para facilitar el reciclaje. Por lo tanto, el proceso de recuperación del litio comprende varias etapas:

- 5 (1) una etapa de recarga completa (es decir, una extracción completa de los iones de litio) de los electrodos negativos sobre el electrodo de sacrificio,
- (2) una etapa de descarga completa (es decir, una extracción completa de los iones de litio) de los electrodos positivos sobre el electrodo de sacrificio
- (3) una etapa apertura y de descarga del electrolito, y
- 10 (4) una etapa de recuperación del litio metálico, ya sea por eliminación mecánica, ya sea por fusión del litio a una temperatura superior a 180 °C y recuperación por colada en gravedad.

El precursor de acumulador de la presente invención comprende preferentemente varios módulos de electrodos de forma plana y con dimensiones idénticas superpuestos en paralelo los unos a los otros.

15 Dos módulos de electrodos se separan preferentemente por un colector de electrones, insertado entre ellos, en contacto eléctrico con el precursor de electrodo negativo (c). Con el fin de no impedir la libre difusión de los iones de litio que provienen del electrodo de litio de sacrificio en el conjunto de los módulos de electrodos, el colector de electrones comprende un determinado número de aberturas repartidas preferentemente uniformemente sobre toda su superficie. El colector de electrones del precursor de electrodo negativo es por ejemplo una rejilla metálica o una estructura textil metálica. El colector de electrones del precursor de electrodo negativo está formado preferentemente por cobre. En un modo de realización preferente, el colector de electrones está formado por una o varias rejillas de cobre colocadas en paralelo al plano de él o de los módulos de electrodos y se intercalan entre los mismos.

25 Los huecos o aberturas del colector de electrones del precursor de electrodo negativo (c) se ocupan con el material del precursor de electrodo negativo, estableciendo de este modo una continuidad de conducción iónica entre dos módulos de electrodos vecinos.

30 La tira de litio metálico que forma el electrodo de sacrificio se coloca preferentemente enfrentada al apilamiento de módulos de electrodos de manera que el plano de la tira sea paralelo al plano del o de los módulos de electrodos y por lo tanto paralelo al plano de los precursores de electrodos positivos textiles. Como ya se ha mencionado anteriormente, la tira de litio no está en contacto eléctrico con el precursor de electrodo negativo sino que se introduce un separador de conducción iónica entre los dos.

35 En un modo de realización preferente, se proporciona una tira de litio, soportada por un colector de electrones, a cada lado del apilamiento de módulos de electrodos. La o las tiras de litio cubren preferentemente la totalidad de una o de las dos caras principales del apilamiento.

40 El precursor de acumulador de iones de litio de la presente invención se convierte en acumulador mediante un proceso de dos etapas:

- 45 (i) una primera etapa de reducción electroquímica del (o de los) precursores de electrodo positivo por el electrodo de sacrificio. En el transcurso de esta etapa, la tira de litio metálico se consume parcialmente y los iones de litio migran a través del separador del electrodo de sacrificio, el material del precursor de electrodo negativo, el separador del electrodo positivo hacia la capa de fluoruro u oxifluoruro del precursor de electrodo positivo con la que reaccionan para formar la capa de conversión nanoestructurada que constituye el material activo del electrodo positivo final.
- (ii) una segunda etapa de reducción electroquímica del precursor de electrodo negativo por el electrodo de sacrificio. En el transcurso de esta etapa, la tira de litio metálico se consume total o parcialmente hilos y órdenes de litio migran a través del separador del electrodo de sacrificio para introducirse en el material del electrodo negativo. Esta etapa continúa hasta que el potencial de electrodo negativo medido con respecto al electrodo de litio metálico de sacrificio sea inferior a 1,5 V.

55 En consecuencia, la presente invención tiene como objetivo un proceso de fabricación de un acumulador de iones de litio a partir de un precursor de acumulador de guiones de litio tal como se ha descrito anteriormente, consistiendo dicho proceso en:

- 60 (i) una etapa de reducción electroquímica del o de los precursores de electrodo positivo por el electrodo de litio metálico de sacrificio, comprendiendo esta etapa la aplicación un potencial o una corriente entre el electrodo positivo y el electrodo de litio metálico de sacrificio y que conlleva el consumo parcial del electrodo de litio metálico de sacrificio. En el transcurso de esta etapa, se conecta el electrodo de litio metálico de sacrificio al precursor de electrodo positivo a través de sus conectores (colectores de electrones) respectivos y se aplica un potencial, comprendido generalmente entre 3,5 y 1,5 V, con el fin de inducir una oxidación electroquímica del electrodo de litio metálico de sacrificio, una reducción electroquímica de la capa de fluoruro u oxifluoruro del precursor de electrodo positivo, y una difusión lenta de los iones de litio desde el electrodo de litio metálico de sacrificio hacia la capa de fluoruro u oxifluoruro del precursor de electrodo positivo.

(ii) una segunda etapa de reducción electroquímica del precursor de electrodo negativo por el electrodo de litio metálico de sacrificio. Durante esta etapa, se aplica una corriente entre el electrodo de litio metálico de sacrificio y el precursor de electrodo negativo con el fin de inducir una oxidación electroquímica del electrodo de litio metálico de sacrificio, una reducción electroquímica del electrodo negativo hasta que el potencial de electrodo negativo medido con respecto al electrodo de litio metálico de sacrificio sea inferior a 1,5 V.

Estas dos etapas se pueden realizar en este orden, pero también en el orden inverso, es decir, la etapa de reducción del precursor del electrodo negativo por el electrodo de litio metálico de sacrificio puede preceder a la de la reducción del precursor de electrodo positivo por el electrodo de sacrificio de litio.

En un modo de realización, la última etapa del proceso continúa hasta que electrodo de litio haya desaparecido por completo.

En otro modo de realización, se pone fin a la etapa antes de la desaparición completa del electrodo de litio, con el fin de conservar un electrodo de litio residual útil, con la finalidad de la vida del acumulador, al reciclaje del litio.

En el transcurso de la etapa (i), se aplica preferentemente un potencial en primer lugar relativamente grande pero después, cada vez más bajo. Esta reducción del potencial aplicado se realiza preferentemente en etapas, es decir, se mantiene el valor del potencial durante un tiempo dado hasta que la intensidad de la corriente se hace más baja, y a continuación se disminuye el valor del potencial para mantenerla de nuevo en este valor hasta que la intensidad de corriente haya alcanzado de nuevo un valor bajo.

El logro de este valor de corriente bajo corresponde al logro de un estado en el que la concentración de iones de litio en el acumulado es suficientemente homogénea, es decir, en el que el gradiente de concentración de iones de litio (necesario para el flujo de la corriente) en el acumulador es bajo. Esto significa que los diferentes precursores de electrodo positivo alcanzaron el mismo nivel de potencial con respecto al electrodo de litio de sacrificio. El proceso en etapas de potenciales decrecientes sucesivos permite de este modo dar tiempo a los iones de litio para que se difundan en el interior del precursor de acumulador y por lo tanto hasta que los diferentes precursores de electrodos positivos constituyan este precursor de acumulador, y éste, en cada nivel de potencial aplicado.

Del mismo modo, en el transcurso de la etapa (ii), se aplica preferentemente un potencial en primer lugar relativamente grande y después, cada vez más bajo hasta que se alcanza el potencial deseado.

Cuando el electrodo de litio metálico de sacrificio se ha consumido totalmente o cuando se ha proporcionado al precursor de electrodo positivo cantidad de iones de litio deseada para que su capa de fluoruro u oxifluoruro se haya transformado en una capa de conversión nanoestructurada y al precursor de electrodo negativo la cantidad de iones de litio necesaria para alcanzar un potencial inferior a 1,5 V con respecto al electrodo de litio metálico de sacrificio, se conecta, a través de una fuente de corriente o de potencial, el o los electrodos textiles positivos a los colectores de corriente del electrodo negativo y se realiza una primera carga del acumulador mediante el paso de una corriente hasta que se alcanza el potencial de fin de carga acumulador.

Descripción de las figuras

La presente invención se describirá con más detalle a continuación con referencia a las figuras, entre las que

la figura 1 representa un modo de realización de un precursor de acumulador de la presente invención y las figuras 2 y 3 representan el mismo precursor de acumulador respectivamente en el transcurso de la primera y la segunda etapa del proceso de fabricación de un acumulado de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

El precursor de acumulador representado en la Figura 1 comprende tres módulos de electrodos 1 que comprenden cada uno tres precursores de electrodos positivos 2 apilados los segundos sobre los otros. Los precursores de electrodos positivos tienen aquí una estructura textil tejida con hilos de trama representados en corte transversal e hilos de cadena en corte longitudinal. Cada hilo de precursor de electrodo positivo comprende una parte central metálica 4, revestida con una capa de fluoruro u oxifluoruro de metal 5, estando dicha capa de fluoruro u oxifluoruro de metal cubierta a su alrededor por una capa delgada de separador 6.

Los hilos 2 de los electrodos positivos están encerrados en una matriz sólida continua que forma el precursor de electrodo negativo 3. Los precursores de electrodo positivo 2 se unen a conectores eléctricos 7 y el precursor de electrodo negativo 3 está en contacto eléctrico con los conectores eléctricos 8. Los conectores eléctricos 8 del precursor de electrodo negativo son rejillas de cobre colocadas de forma alterna con los módulos de electrodos 1. El material del precursor de electrodo negativo 3 rodea no solamente los hilos de los precursores de electrodo positivo 2 totalmente sino que llena del mismo modo los vacíos de los conectores eléctricos 8 del precursor de electrodo negativo estableciendo de este modo una red continua de precursor de electrodo negativo que se extiende en todo el volumen del acumulador. El precursor de acumulador representado aquí comprende dos electrodos de sacrificio

formados cada uno por una tira 9 de litio metálico depositada sobre un conector metálico 10. La tira de litio metálico se separa del precursor de electrodo negativo 3 por una capa fina de un separador 11.

5 La figura 2 muestra el proceso electroquímico en el transcurso de la primera etapa de conversión del precursor de acumulador en acumulador. La aplicación de un potencial entre los conectores 7 de los precursores de electrodo positivo 2 y los conectores 10 del electrodo de sacrificio 9, provoca la migración de los iones de litio desde el electrodo de sacrificio 9 a través del electrodo negativo hacia la capa de fluoruro u oxifluoruro de metal 5 del precursor de electrodo positivo 2. Al final de esta etapa, la capa de fluoruro se ha transformado en una capa de conversión nanoestructurada.

10 La figura 3 muestra el proceso electroquímico en el transcurso de la segunda etapa del proceso de la invención. La aplicación de un potencial o de una corriente entre los conectores 8 de los precursores de electrodo negativo 3 y los conectores 10 del electrodo de sacrificio 9, provoca la migración de los iones de litio desde el electrodo de sacrificio 9 hacia el precursor de electrodo negativo 2. Al final de esta etapa, es decir cuando el potencial del electrodo negativo medido con respecto al litio metálico del electrodo de sacrificio ha alcanzado un valor inferior al potencial de electrodo positivo medido con respecto al litio metálico del electrodo de sacrificio al final de la etapa (i), el electrodo de sacrificio 9 ha desaparecido casi totalmente. Los conectores 7 de los precursores de electrodo positivo 2 se pueden conectar a continuación, a través de una fuente de tensión o de corriente, a los conectores 8 del electrodo negativo 3 para la primera carga del acumulado. Los iones de litio del electrodo positivo miran entonces hacia el electrodo negativo.

15

20

REIVINDICACIONES

1. Precursor de acumulador de iones de litio que comprende

- 5 - uno o varios módulos de electrodos (1) formados cada uno por
- (a) al menos un precursor de electrodo positivo textil (2), formado por una estructura metálica textil (4), con superficie fluorada u oxifluorada (5), a base de uno o varios metales de transición de los grupos 4 a 12 de la Tabla Periódica de los Elementos,
- 10 (b) un separador polimérico (6), impregnado con una solución de una sal de litio en un disolvente orgánico aprótico, recubriendo dicho separador la totalidad de la superficie del precursor de electrodo positivo textil,
- (c) un precursor de electrodo negativo (3) que forma una matriz sólida, preferentemente continua, en la que está contenida la estructura formada por (a) y (b), y
- 15 - al menos un electrodo de litio metálico de sacrificio, formado por una tira de litio metálico (9) soportada por un conductor eléctrico (10), separada del o de los módulos de electrodos por un separador polimérico (11) impregnado con una solución de una sal de litio en un disolvente orgánico aprótico,

caracterizado por el hecho de que la relación de la superficie geométrica acumulada de la o de las tiras de litio en la superficie geométrica acumulada del conjunto de precursores de electrodos positivos textiles está comprendida en el intervalo que va de 0,05 a 0,33, preferentemente de 0,1 a 0,25.

2. Precursor de acumulador de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** la estructura textil metálica con superficie fluorada u oxifluorada es una estructura no tejida, formada por fibras cortas que tienen preferentemente una longitud media comprendida entre 1 cm y 50 cm, preferentemente entre 2 cm y 20 cm, y un diámetro equivalente comprendido entre 5 μm y 50 μm .

3. Precursor de acumulador de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por el hecho de que** la estructura metálica textil es de acero no aleado o débilmente aleado.

4. Precursor de acumulador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que** varios módulos de electrodos de forma plana y de dimensiones idénticas se superponen en paralelo los unos a los otros.

5. Precursor de acumulador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que** el plano de la tira de litio del electrodo de litio metálico de sacrificio es paralelo al plano del o de los módulos de electrodos.

6. Precursor de acumulador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que** además comprende un colector de electrones (8), en contacto eléctrico con el precursor de electrodo negativo (c) de cada uno de los módulos de electrodos, estando formado dicho colector de electrones preferentemente por una o varias rejillas de cobre colocadas en paralelo al plano del o de los módulos de electrodos e intercaladas entre los mismos.

7. Proceso de fabricación de un acumulador de iones de litio a partir de un precursor de acumulador de iones de litio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende:

(i) una etapa de reducción electroquímica del o de los precursores de electrodo positivo por el electrodo de litio metálico de sacrificio, comprendiendo esta etapa la aplicación de un potencial o una corriente entre el electrodo positivo y el electrodo de litio metálico de sacrificio y que conlleva el consumo parcial o total del electrodo de litio metálico de sacrificio, hasta que la capa de fluoruro u oxifluoruro de los precursores de electrodo positivo se haya transformado parcial o totalmente en una capa de conversión nanoestructurada; y

(ii) una etapa de reducción electroquímica del precursor del electrodo negativo por el electrodo de litio metálico de sacrificio del precursor de acumulador, comprendiendo esta etapa el paso de una corriente del electrodo de litio metálico de sacrificio hacia el electrodo negativo hasta que el electrodo negativo tenga un potencial, medido con respecto al electrodo de litio metálico de sacrificio, inferior a 1,5 V,

pudiéndose realizar estas dos etapas en este orden o en el orden inverso.

8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por el hecho de que** las etapas (i) y (ii) continúan hasta la desaparición completa del electrodo de litio metálico de sacrificio.

9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por el hecho de que** las etapas (i) y (ii) se detienen antes de la desaparición completa del electrodo de litio metálico de sacrificio.

65

10. Proceso de fabricación de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado por el hecho de que se aplica**, en el transcurso de la reducción electroquímica del o de los precursores de electrodos positivos, un potencial cada vez más débil, realizándose la reducción del potencial aplicado preferentemente en etapas.

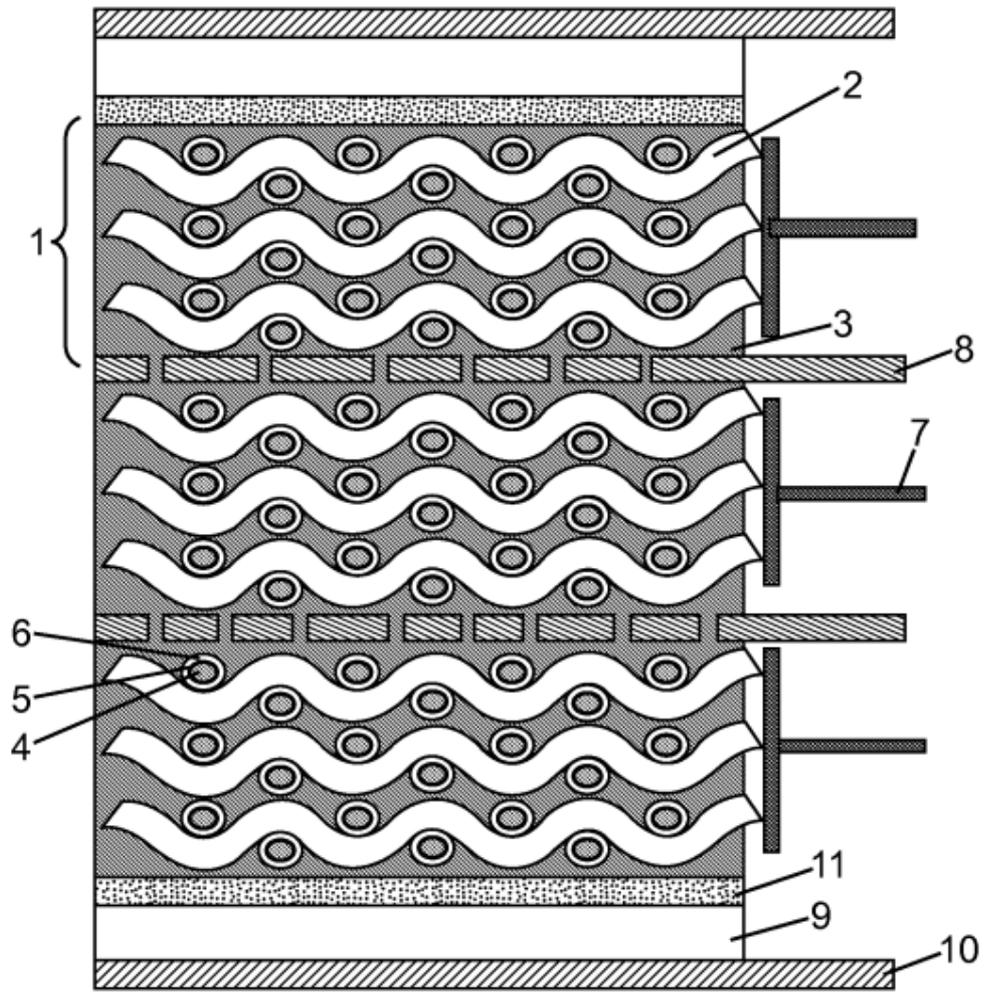


FIG. 1

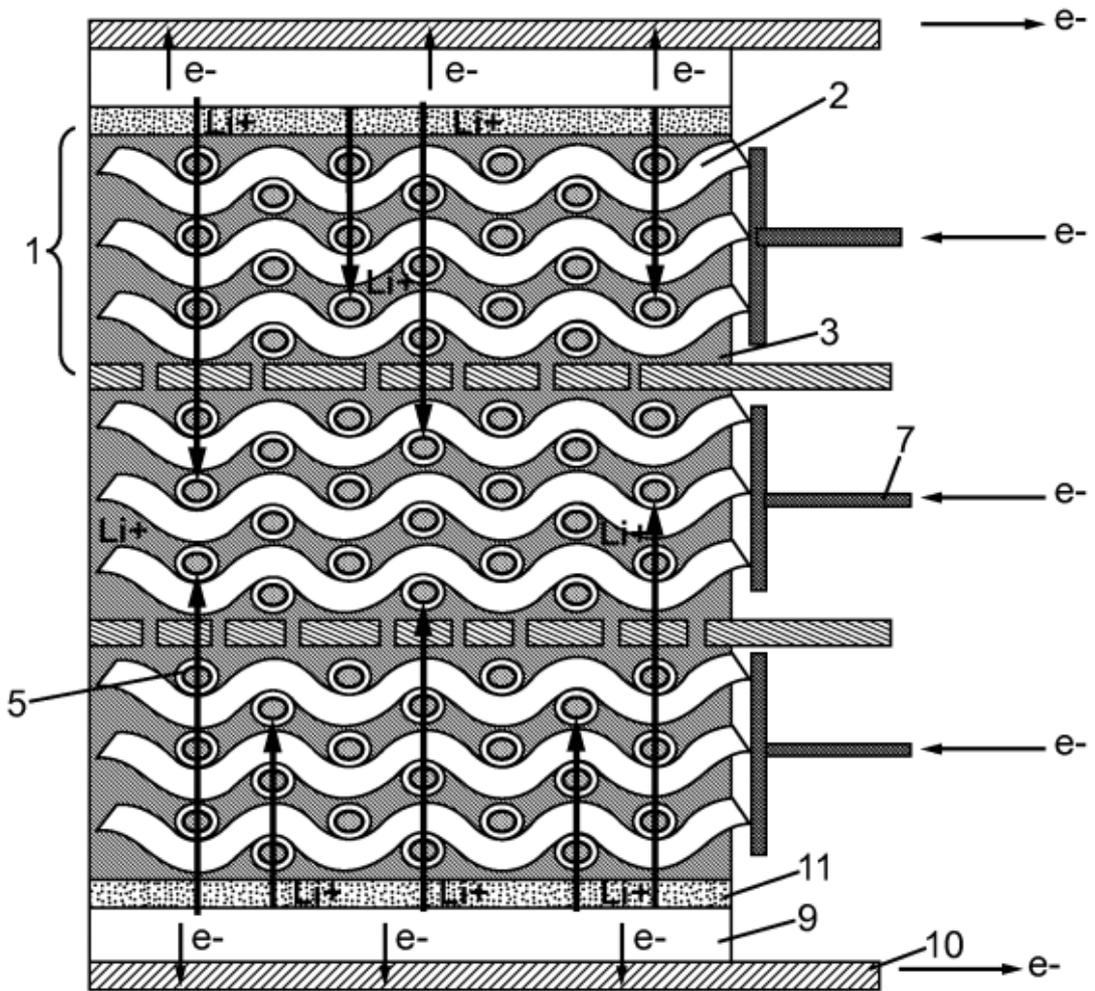


FIG. 2

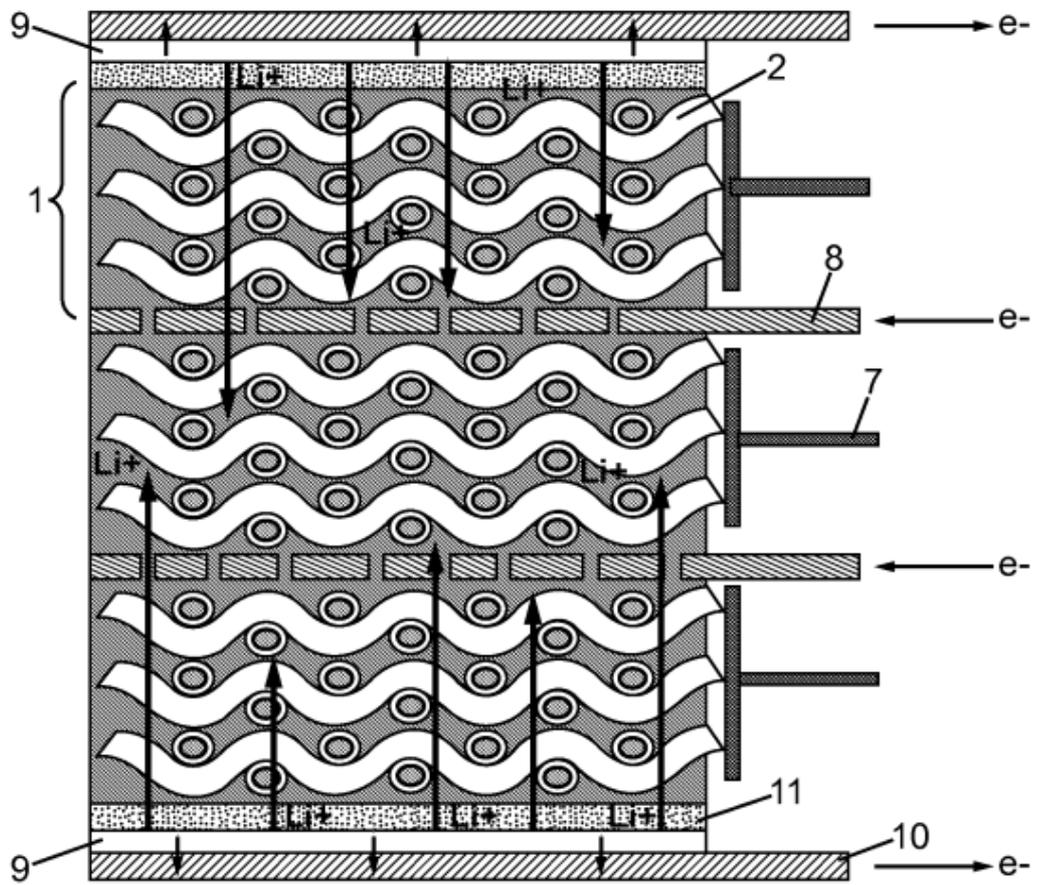


FIG. 3