

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 640**

51 Int. Cl.:

H01M 10/04 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.09.2009 PCT/CZ2009/000112**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.03.2010 WO10031363**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2009 E 09775827 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 2371019**

54 Título: **Acumulador de litio y método de producción del mismo**

30 Prioridad:

19.09.2008 CZ 20080572

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2019

73 Titular/es:

**HE3DA S.R.O. (100.0%)
 Beranových 130
 199 00, Prague - Letnany, CZ**

72 Inventor/es:

**PROHAZKA, JAN, JR. y
 PROHAZKA, JAN**

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 718 640 T3

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

DESCRIPCIÓN

Acumulador de litio y método de producción del mismo

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un acumulador de litio que incluye al menos dos electrodos tridimensionales separados por un separador y encerrados junto con un electrolito, que comprende una disolución no acuosa de una sal de litio en un disolvente orgánico polar, en un cuerpo de acumulador. Además, la invención se refiere a un método de producción de acumulador de litio con un tipo específico de electrodos tridimensionales.

Antecedentes de la invención

Las pilas de litio se han desarrollado intensamente durante las dos últimas décadas permitiendo por tanto la existencia de muchos dispositivos portátiles. No obstante, no siempre se cumplen las demandas crecientes de mayor capacidad y seguridad de las baterías de litio. Esto ralentiza el avance de muchas aplicaciones, incluyendo la sustitución de acumuladores de plomo-ácido por acumuladores de litio que poseen mayor tensión, o el desarrollo de baterías grandes para vehículos eléctricos y almacenamiento de energía.

Las tecnologías de la técnica anterior que usan grafito como material activo para el electrodo negativo no pueden garantizar la seguridad de una batería con un peso que supera 0,5 - 1 kg. Los esfuerzos por aumentar el tamaño de este tipo de acumuladores se encuentran con muchos problemas, tales como sobrecalentamiento, capa intermedia sobre el grafito, hinchamiento, desarrollo de litio metálico sobre la superficie del grafito y riesgo de explosión o incendio. Estos problemas de seguridad llevan a los acumuladores de litio grandes más allá de los límites de la aceptabilidad.

Las tecnologías que sustituyen el grafito por un material diferente, por ejemplo espinela de titanato de litio $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTS) mejoran fuertemente los parámetros de seguridad de las baterías de litio, pero por otra parte, disminuyen significativamente la tensión de la pila.

Las baterías de litio fabricadas partiendo de esta base cumplen las demandas de seguridad para su uso en vehículos eléctricos, pero los parámetros de peso de tales baterías no permiten un uso fácil en vehículos pequeños.

Todos los acumuladores de litio recargables fabricados en la actualidad se basan en electrodos planos, donde se laminan una mezcla de un material activo, carbono conductor y agente de unión orgánico para dar una capa delgada sobre una lámina conductora, habitualmente de aluminio o cobre (colector de corriente). El grosor de estos electrodos planos habitualmente no supera los 200 micrómetros.

PRIMERA SOLICITUD AUXILIAR

Los electrodos positivo y negativo se apilan entre sí separados por una capa delgada de un material eléctricamente aislante, habitualmente una lámina perforada compuesta por un separador de polímero orgánico. Entonces se presionan entre sí los electrodos de película delgada apilados aislados por los separadores, se colocan en el paquete de acumulador y el espacio en el interior del acumulador se rellena con un electrolito. Se usa una disolución no acuosa de sales de litio como electrolito.

En relación con tales dispositivos basados en los electrodos planos, lo más importante es impedir el crecimiento de metal litio durante el proceso de carga y descarga, por ejemplo cuando la carga o la descarga es demasiado rápida. El metal litio se desarrolla en los electrodos en forma de dendritas, que crecen demasiado a través del separador y producen una insuficiencia eléctrica entre ambos electrodos. Cualquier uso de litio metálico como electrodo negativo en el acumulador de configuración de hoja delgada plana es imposible por el mismo motivo.

Un tipo de pila con electrodos planos de película delgada se describe en detalle en la patente estadounidense 6.197.450. Pese a su capacidad volumétrica aumentada, este tipo resulta afectado por las propiedades inherentes de los electrodos planos tal como se describió anteriormente.

Una de las composiciones posibles de una batería de litio con una configuración de electrodo plano de película delgada se describe en la solicitud de patente estadounidense 2007/0092798. Se usan nanomateriales activos como componente de los electrodos. La pila de batería dispuesta en configuración plana muestra una capacidad volumétrica baja relativa, que está limitada además por el tipo de material del cátodo.

Otra solicitud de patente estadounidense 2007/0134554 enseña un conductor de electrones de carbono depositado sobre las partículas sólidas de un material activo específico. El carbono que mejora la conductividad del material activo va a formarse directamente sobre la superficie del material activo usando un procedimiento bastante complicado de pirólisis.

El documento EP1244158A da a conocer la formación de capas delgadas de una pila electroquímica mediante el recubrimiento de un sustrato adecuado con una pasta que comprende el material activo, aglutinantes orgánicos y carbono conductor sin la aplicación de un procedimiento de sinterización. El cálculo de un ejemplo de modelo 8, donde se usa un separador con una porosidad del 50-90%, muestra un gradiente de la tensión del electrodo, disminuyendo considerablemente el potencial eléctrico con el grosor creciente del electrodo. Basándose en este hecho, ha de entenderse que la red dada a conocer no puede usarse para la formación de electrodos de grosor superior, por ejemplo que superen 0,5 mm.

Puede encontrarse un ejemplo adicional de electrodos planos de película delgada en la solicitud de patente estadounidense n.º 2005/221192 que da a conocer una unidad de separador-electrodo con electrodo poroso, en la que el separador comprende al menos dos fracciones de partículas de óxido metálico, que difieren en tamaño en un factor de al menos 10, y que en parte tienen un tamaño mayor que los poros del electrodo (Al_2O_3 y/o ZrO_2) y en parte son más pequeñas que los poros del electrodo (SiO_2 y/o ZrO_2), en la que el separador comprende además un compuesto orgánico para promover la adhesión y mejorar la unión del material cerámico a los electrodos, y tiene un grosor de 10 a 15 μm y una porosidad del 30-70%. El grosor global de la unidad de separador-electrodo es menor de 350 μm . La unidad de separador - electrodo se produce aplicando una suspensión que comprende partículas de óxido metálico en un sol y posteriormente solidificando la capa de separador inorgánico sobre el electrodo mediante tratamiento térmico, lo que proporciona capas de separador muy delgadas.

Pueden encontrarse ejemplos de preparación de material por ejemplo en la solicitud de patente estadounidense n.º 2003/017104, que da a conocer un método de obtención de titanato de litio de tamaño de partícula controlado en el intervalo de 5 nm a 2000 nm, o en Jiang *et al.*: "Preparation and rate capability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hollow-sphere anode material", Journal of power sources, Elsevier SA, CH, vol. 166, n.º 2, 27 de marzo de 2007, páginas 514-518, que describe la fabricación de una estructura de esferas huecas de pared delgada (aproximadamente de 100 nm) de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mediante un procedimiento de sol-gel usando esferas de carbono como moldes.

Sumario de la invención

Un objeto principal de la invención es proporcionar un acumulador de litio con capacidad de almacenamiento de energía y grosor ampliados de los componentes de acumulador individuales, que pueda funcionar en un amplio intervalo de potencial eléctrico.

Otro objeto de la invención es lograr la mayor tensión del acumulador y un aumento considerable de la densidad de energía.

Todavía otro objeto de la invención es proporcionar un acumulador que pueda usarse, no sólo para baterías de botón y sistemas mecánicos microeléctricos de alta capacidad, sino también como acumulador de alta densidad de energía diseñado para la industria del automóvil, almacenamiento de energía, etc.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar un procedimiento de fabricación de acumuladores de bajo coste y sencillo.

Los objetos de la presente invención pueden lograrse y las deficiencias descritas pueden superarse mediante un acumulador de litio que incluye al menos dos electrodos tridimensionales separados por un separador y encerrados junto con un electrolito, que comprende una disolución no acuosa de una sal de litio en un disolvente orgánico polar, en un cuerpo de acumulador caracterizado porque los dos electrodos tienen un grosor mínimo de 0,5 mm cada uno, de los cuales al menos un electrodo comprende una mezcla homogénea, comprimida de un componente conductor electrónico y un material activo, que puede absorber y extraer litio en presencia de electrolito, en el que la porosidad de los electrodos presionados es del 25 al 90%, el material activo tiene morfología de esferas huecas con un grosor de pared de 10 micrómetros máximo, o morfología de agregados o aglomerados de 30 micrómetros máximo de tamaño, mientras que el separador consiste en un material cerámico altamente poroso, eléctricamente aislante con poros abiertos y porosidad de desde el 30 hasta el 95%.

A continuación en el presente documento se describen otras realizaciones ventajosas de la invención incluyendo modificaciones, detalles específicos y el método de producción del acumulador de litio.

El componente conductor electrónico, el material activo y el separador son materiales inorgánicos libres de aglutinantes orgánicos. Esta característica de la invención se basa en un nuevo conocimiento descubierto en el transcurso de la realización de esta invención de que cualquier presencia de aglutinantes orgánicos en dichos componentes afecta adversamente a la difusión de los iones litio dentro de capas de grosor que supera varios micrómetros. La fabricación ventajosa mediante presión crea acumuladores que no requieren ningún aglutinante orgánico de ningún tipo y son resistentes a la vibración.

El componente conductor electrónico puede seleccionarse de un grupo que consiste en un carbono conductor y sus modificaciones, metales conductores y óxidos eléctricamente conductores.

Habitualmente, pero sin limitaciones, el material activo puede seleccionarse del grupo que consiste en óxidos o fosfatos mixtos de litio, manganeso, cromo, vanadio, titanio, cobalto, aluminio, níquel, hierro, lantano, niobio, boro, cerio, tántalo, estaño, magnesio, itrio y zirconio.

5 En un electrodo de película delgada, las partículas del material activo tienen, dentro del alcance de su capacidad utilizable, la capacidad de absorber y extraer completamente iones litio en el intervalo de tiempo de hasta 20 minutos.

10 El material activo consiste preferiblemente en nanopartículas de espinelas dopadas y no dopadas de óxido de litio y manganeso u óxido de litio y titanio dimensionadas hasta 250 nm.

El electrodo positivo comprende el 40 - 85% en peso del material activo y opcionalmente un colector de corriente en forma de lámina expandida, red, rejilla, hilo metálico, fibras o polvo.

15 El colector de corriente se selecciona de un grupo que consiste en aluminio, cobre, plata, titanio, silicio, platino, carbono o un material estable dentro de un intervalo de tensión de la pila particular.

20 El electrodo consiste en una mezcla comprimida, homogénea de un material activo, componente conductor electrónico y un colector de corriente.

El separador es una capa u hoja a granel de un polvo altamente poroso de un material cerámico, basado ventajosamente en Al_2O_3 o ZrO_2 .

25 Preferiblemente, el separador puede tener una morfología no direccional de un producto pirolizado o fibras no tejidas de vidrio o cerámica con un tipo de porosidad abierta, y puede obtenerse comprimiendo el polvo de un producto pirolizado o fibras no tejidas de cerámica para dar una capa a granel. El grosor del separador oscila entre 0,1 mm y 10 mm y el separador puede crearse comprimiendo el polvo directamente sobre el electrodo, o puede presionarse de manera separada para dar una hoja, a menudo un comprimido, tratarse térmicamente de manera opcional, y colocarse luego sobre el electrodo. Ambas morfologías del separador completamente inorgánico, junto con su grosor, que muchas veces es mayor en comparación con los separadores de la técnica anterior, permiten el uso de metal litio como electrodo negativo. Esto amplía la tensión y la capacidad de almacenamiento de energía del acumulador de litio hasta las posibilidades teóricas.

35 El electrodo negativo consiste preferiblemente en metal litio, que puede estar en forma de una hoja o lámina de litio, o una combinación de una hoja o lámina de litio comprimida y dendritas, o preferiblemente dendritas de litio como tales. La forma dendrítica del litio puede obtenerse "*in situ*" a partir de la lámina u hoja de litio mediante ciclos del acumulador de litio. Además, el tamaño de las dendritas y su superficie pueden modificarse mediante la adición de otro compuesto, por ejemplo carbono conductor, o mediante la composición de electrolito, o mezclando determinadas sustancias en el electrolito, por ejemplo fosfatos estables.

40 El uso de litio metálico, ventajosamente en su forma dendrítica, reduce fuertemente el peso y el tamaño del acumulador de litio y en las realizaciones descritas en el presente documento; esta forma aumenta simultáneamente la seguridad del acumulador en comparación con los que contienen grafito. A este respecto, se usa la combinación de dendritas de metal litio con el separador libre orgánico descrito anterior. El separador impide que las dendritas de litio penetren a su través, por lo que las dendritas pueden usarse como electrodo negativo. Además, dicha combinación proporciona una alta seguridad del acumulador en el caso de cortocircuito.

50 La sal de litio del electrolito se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en $LiPF_6$, $LiPF_4(CF_3)_2$, $LiPF_4(CF_3SO_2)_2$, $LiPF_4(C_2F_5)_2$, $LiPF_4(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiCF_3SO_3$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiBF_4$, $LiBF_2(CF_3)_2$, $LiBF_2(C_2F_5)_2$, $LiBF_2(CF_3SO_2)_2$, $LiBF_2(C_2F_5SO_2)_2$ y $LiClO_4$. El electrolito puede contener además agentes de modificación que mejoran las funciones del acumulador a altas temperaturas y/o que retiran productos de descomposición y/o que protegen el acumulador de sobrecarga y/o sustancias que controlan el tamaño de las dendritas de litio metálico.

55 Según una realización de la invención, el acumulador de litio comprende un cuerpo hueco que tiene una parte abierta superior y una parte inferior para formar un primer polo del acumulador, un primer electrodo situado en la parte inferior del cuerpo y que está en contacto eléctrico con una superficie interna del cuerpo, un segundo electrodo en la parte superior separado de la superficie interna del cuerpo mediante una pieza de inserción aislante, un separador colocado entre el primer electrodo y el segundo electrodo, una tapa que cierra la parte abierta superior y que está en contacto eléctrico con el segundo electrodo para formar un segundo polo del acumulador, una cubierta de sellado para aislar la tapa del cuerpo.

65 Según otra realización, el acumulador de litio comprende un cuerpo superior y un cuerpo inferior unidos entre sí que definen ambos un espacio de acumulador interno y conectados al primer polo del acumulador, un primer electrodo presionado en el espacio interno de los cuerpos para formar una cavidad central en el interior y que está en contacto eléctrico con los cuerpos, un segundo electrodo ubicado en el interior de la cavidad central, estando el segundo polo

del acumulador en contacto eléctrico con el segundo electrodo y extendiéndose hacia el exterior del cuerpo de acumulador y separadores que dividen el primer electrodo del segundo electrodo.

5 Según todavía otra realización, el acumulador de litio comprende un cuerpo superior que incluye el primer polo de acumulador y un cuerpo inferior que incluye el segundo polo de acumulador, estando ambos cuerpos ensamblados entre sí definiendo un volumen de espacio de acumulador interno, un primer electrodo ubicado dentro del espacio interno del cuerpo superior, un segundo electrodo ubicado dentro del espacio interno del cuerpo inferior, un separador que divide el primer electrodo del segundo electrodo y un sello dispuesto entre el cuerpo superior y el cuerpo inferior para el aislamiento eléctrico del primer polo de acumulador del segundo polo de acumulador.

10 Según todavía una realización adicional, el acumulador de litio incluye dos conjuntos marginales y al menos un conjunto interno comprendiendo cada uno de dichos conjuntos primeros electrodos, segundos electrodos, separadores, colectores de corriente y polos de acumulador, que comprende además: un cuerpo marginal hueco superior que tiene una superficie externa cerrada y una superficie interna abierta para definir un armazón marginal para alojar un primer electrodo, un cuerpo marginal hueco inferior que tiene una superficie externa cerrada y una superficie interna abierta para definir un armazón marginal para alojar un primer electrodo, armazones internos para alojar primeros electrodos, armazones internos para alojar segundos electrodos, separadores dispuestos entre los primeros electrodos y los segundos electrodos adyacentes, colectores de corriente para proporcionar contacto eléctrico con los primeros electrodos y conectados al primer polo de acumulador, colectores de corriente para proporcionar contacto eléctrico con los segundos electrodos y conectados al segundo polo de acumulador, al menos un conjunto interno de la misma configuración que los conjuntos marginales en el que los cuerpos marginales están reemplazados por los armazones internos.

20 Según un método de producción del acumulador de litio, al menos una hoja a granel de un primer electrodo, un separador y al menos una hoja de un segundo electrodo se apilan presionándose entre sí, el cuerpo de acumulador se rellena con un electrolito, se cierra y se conectan los colectores de corriente del mismo tipo de electrodos.

Alternativamente, las hojas individuales pueden presionarse gradualmente una sobre la otra mediante un impacto.

30 En otra alternativa, las hojas comprimidas de al menos un electrodo, un separador y al menos otro segundo electrodo se apilan alternativamente una encima de la otra, el cuerpo de acumulador se rellena con el electrolito, se cierra y se conectan los colectores de corriente del mismo tipo de electrodos.

35 En cuanto a la composición química, es posible usar sólo materiales activos con una electrodifusión rápida del ion litio para este tipo de pilas de litio (que absorben y extraen litio muy rápido). Las estructuras óptimas son espinelas, que pueden absorber y extraer litio rápido en todas las orientaciones cristalinas. Es posible usar convenientemente espinelas dopadas o no dopadas de óxido de litio y manganeso LiMn_2O_4 (LMS), $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ (LNMS) u óxido de litio y titanio $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTS).

40 La morfología de los materiales activos en forma de polvo, que pueden absorber y extraer litio rápidamente, desempeña un papel importante y debe cumplir varios parámetros básicos. El tamaño de partícula óptimo de los materiales activos puede variar, pero debe cumplir la capacidad de carga y descarga completa (absorción y extracción de iones litio) de las partículas en el plazo de 20 minutos. Las óptimas son partículas de los materiales activos, que pueden cargarse y descargarse completamente en menos de 1 minuto, preferiblemente en varios segundos. Ventajosamente, pueden usarse cristales de tamaño nanométrico de estructuras de espinela. Pueden cargarse óxido de litio y titanio con la estructura de espinela y tamaño de partícula de 200 - 250 nm durante 30 minutos, pero el mismo material con los tamaños de partículas de 30 - 50 nm puede cargarse o descargarse en el periodo de tiempo de hasta 30 segundos. La espinela de óxido de litio y manganeso con el tamaño de partícula de 150 nm puede cargarse o descargarse en 1 minuto.

50 En el caso óptimo, los materiales nanocristalinos activos tienen morfología de esferas huecas con el grosor de pared de hasta 10 micrómetros, preferiblemente desde 1 hasta 3 micrómetros. Esta morfología puede prepararse conveniente mediante secado por pulverización de las suspensiones de material activo. El diámetro de estas esferas huecas es preferiblemente desde 1 hasta 50 micrómetros.

55 Cuando se usan agregados o aglomerados compactos del material activo, que se obtienen por ejemplo mediante molienda de un material seco, el tamaño de estas formaciones debe ser de menos de 30 micrómetros, y de manera favorable de menos de 5 micrómetros.

60 El grosor y la capacidad de los electrodos individuales del acumulador de litio según la invención es al menos 5 veces, y comúnmente dos órdenes de magnitud mayor que el grosor de los electrodos usados en las pilas de litio con la configuración plana de película delgada. Por consiguiente, el acumulador de litio según la invención permite lograr hasta 5 veces mayor tensión que el acumulador de plomo, mientras que se mantiene la misma capacidad y tamaño.

65 El cuerpo de acumulador de metal de la construcción dada a conocer permite enfriar y calentar fácilmente el

acumulador. Si se usa un electrodo de litio negativo en lugar del electrodo de grafito usado comúnmente, es posible cargar el acumulador más rápido con una diferencia de potencial eléctrica mayor. El acumulador de litio según la invención puede cargarse y descargarse en el intervalo de tiempo de 1 - 24 horas, mientras que el 50% de la capacidad de la pila puede descargarse normalmente en menos de 2 horas. Es posible cargar y descargar el acumulador de litio 100 veces y más, mientras que se preserva el 80% de su capacidad. El uso del litio metálico en forma de dendritas aumenta significativamente la densidad de corriente en comparación con una lámina de litio compacta.

En el procedimiento de fabricación, el material activo se mezcla de manera homogénea con el componente altamente conductor electrónico, por ejemplo carbono conductor. La razón del material activo con respecto al carbono conductor difiere con las composiciones químicas individuales. La mezcla contiene habitualmente el 40 - 85% en peso del material activo. Lo más frecuentemente, el contenido del carbono conductor es el 25 - 40% en peso. Esta mezcla no contiene ningún agente de unión orgánico tal como poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) u otros. La mezcla obtenida se comprime para dar una hoja de 0,5 - 50 mm de grosor. Las hojas del separador y el segundo electrodo se presionan gradualmente sobre la hoja del primer electrodo; el acumulador se rellena con un electrolito y se cierra. El separador que va a incorporarse en el acumulador puede tener una estructura inicial de un polvo que puede presionarse directamente sobre el electrodo o puede ser un bloque compacto de un polvo comprimido por separado para obtener un comprimido de una forma que se ajusta a la forma respectiva del electrodo, y puede someterse adicionalmente a tratamiento térmico. El grosor del separador oscila entre varias decenas de micrómetros hasta varios milímetros.

Si se fabrican bloques de electrodos más grandes con mayor capacidad, es posible añadir un colector de corriente a la mezcla del componente conductor electrónico y al material activo por ejemplo hilo metálico, serrín metálico, fibras, rejilla o red con el fin de portar altas corrientes, y presionarlos juntos para dar un bloque compacto del electrodo de manera que el colector de corriente esté conectado al polo del electrodo. El polo del electrodo, conectado eléctricamente al hilo metálico periférico, habitualmente es la carcasa del electrodo, compuesta por aluminio u otro material conductor. Puede usarse aluminio, cobre, plata, titanio, oro, platino, silicio u otros metales conductores, que son estables en el intervalo de tensión aplicable, como este material de colector de corriente. También es posible usar nanotubos y fibras de carbono. La mezcla se presiona entre sí, de manera pertinente con un impacto para dar una hoja o bloque de hasta varios centímetros de grosor. La porosidad de un electrodo preparado de este modo varía desde el 25 hasta el 80%, normalmente desde el 30 hasta el 50%.

Puede producirse ventajosamente un acumulador de litio de múltiples electrodos con una alta capacidad de almacenamiento de energía presionando hojas individuales de electrodos y separadores de manera repetida unas encima de los otros y conectando los polos del mismo tipo de electrodo es decir, repitiendo la configuración de un bloque tridimensional de electrodo positivo separado por un separador de litio o un bloque tridimensional del electrodo negativo y mediante la conexión eléctrica de los electrodos respectivos entre sí.

La producción de la pila de acumulador presionando los componentes individuales a partir de polvos es sencillo y económico. Estos métodos también garantizan una resistencia excelente contra agitación y vibraciones, a los que pueden exponerse los acumuladores durante el funcionamiento.

El acumulador de litio según la invención está diseñado para el uso como acumulador de pila de botón de alta capacidad o para acumuladores de alta tensión usados en la industria del automóvil o como medio de almacenamiento de energía.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en sección esquemática de una realización de un acumulador de litio; - la figura 2a es una vista esquemática de la mezcla de polvo; - la figura 2b es una micrografía de microscopio electrónico de barrido que muestra la morfología óptima de una mezcla de polvo del material activo y el carbono conductor para un electrodo tridimensional; - la figura 3 es un gráfico con voltamogramas que muestran los potenciales característicos de los materiales activos $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTS), LiMn_2O_4 (LMS), un $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ (LMNS) para el litio; - la figura 4 es un gráfico que muestra las características del ciclo de descarga del acumulador de Li / LTS (1,5 V) a la polarización constante de 3 V; - la figura 5 es un gráfico que muestra las características de corriente del acumulador de Li / LTS (1,5 V) durante las mediciones de carga y descarga, descritas en el ejemplo 2; - la figura 6 es un gráfico que muestra la característica de tensión del acumulador de Li / LTS (1,5 V) durante las mediciones de carga y descarga, descritas en el ejemplo 2; la figura 7 es un gráfico que muestra la característica de corriente del acumulador de LTS / LNMS (3 V) durante las mediciones de carga y descarga, descritas en el ejemplo 3; - la figura 8 muestra una fotografía de nanopartículas del material activo LiMn_2O_4 (LMS), usadas en el ejemplo 4, adquiridas por un microscopio electrónico; - la figura 9 es un gráfico que muestra las características de corriente del acumulador de Li / LMS (4,3 V) durante las mediciones de carga y descarga, descritas en el ejemplo 4; - la figura 10 es una vista en sección esquemática de otra realización de un acumulador de litio; - la figura 11a muestra características de descarga por impulsos y carga lenta de un acumulador descrito en el ejemplo 5; - la figura 11b muestra un detalle de las características de descarga por impulsos durante los primeros 30 segundos y el cambio a la carga lenta; - la figura 12 muestra las características de carga y descarga de un acumulador descrito en el ejemplo 5 a diferentes

polarizaciones aplicadas; - la figura 13 es una vista en sección esquemática de todavía otra realización de un acumulador de litio; - la figura 14 muestra características de carga y descarga relacionadas con el tiempo de un acumulador descrito en el ejemplo 6; - la figura 15 muestra un ciclo galvanostático de un acumulador descrito en el ejemplo 6; - la figura 16 muestra una descarga de cortocircuito de un acumulador descrito en el ejemplo 6; - la figura 17 es una vista en perspectiva en despiece ordenado esquemática de un conjunto de acumulador de litio que consiste en múltiples electrodos.

Descripción de realizaciones preferidas

Se hace referencia ahora en detalle a las realizaciones de la presente invención, ejemplos de los cuales se ilustran en los dibujos adjuntos y en ejemplos específicos de estas realizaciones, en las que números de referencia iguales se refieren a elementos iguales en todo el documento. Los siguientes ejemplos ilustran pero no limitan la presente invención. Ha de entenderse que cuando se usa el término tridimensional (3D) a lo largo de toda la memoria descriptiva en relación a los electrodos, este término se referirá al grosor de electrodo mayor de 0,5 mm

Ejemplo 1.

La figura 1 muestra una de las posibles realizaciones de un acumulador de litio, basándose en electrodos tridimensionales, que consisten en un cuerpo 6 hueco con una parte superior abierta y una parte inferior. La parte inferior está rellena con el material de un primer electrodo 1 positivo, mientras que en la parte superior está ubicado un segundo electrodo 2 como electrodo negativo. Un separador 5 está colocado por encima del primer electrodo 1 para separarlo del segundo electrodo 2. El primer electrodo 1 está en contacto eléctrico con el cuerpo 6 que es el polo positivo del acumulador. El segundo electrodo 2 está separado eléctricamente del cuerpo 6 mediante un relleno 8 aislante compuesto por corindón. En la parte superior, el espacio interno del cuerpo 6 está sellado herméticamente por una tapa 7 eléctricamente conductora compuesta por cobre, y una cubierta 9 de sellado compuesta por plástico. La tapa 7 está en contacto eléctrico con el segundo electrodo 2 y representa el polo negativo del acumulador. Todo el espacio interno del cuerpo 6 de acumulador está relleno con un electrolito y cerrado herméticamente.

A continuación en el presente documento, se describe en detalle la composición de componentes individuales del acumulador, incluyendo los métodos de su preparación. El dibujo esquemático en la figura 2a muestra una mezcla de polvos del material 4 activo, es decir nanocristales de óxido de litio y titanio $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (nano-LTS) y un componente 3 conductor electrónico. La morfología de la mezcla se muestra mediante una fotografía de SEM en la figura 2b. Se preparó el material activo secando una suspensión de nanocristales de LTS en un dispositivo de secado por pulverización. Se mezcló homogéneamente el polvo con un componente 3 conductor, es decir, carbono altamente conductor, fabricado por Timcal y distribuido con el nombre de producto Super P Li, en una razón del 65% en peso de nanocristales de LTS al 35% en peso del conductor de carbono. La mezcla completamente inorgánica, libre de cualquier aglutinante orgánico, se presionó para dar el cuerpo 6 para formar un comprimido del primer electrodo 1. El grosor del primer electrodo 1 (electrodo de LTS) fue de 4 mm y su porosidad global del 40%. El tamaño promedio de las partículas de material activo era de 50 nm y la capacidad de las partículas para absorber y extraer iones litio en una capa delgada durante el periodo de carga y descarga completo estaba por debajo de 1 minuto. El separador 5 estaba compuesto por polvo de corindón altamente poroso, libre de cualquier aglutinante orgánico, presionando el polvo directamente sobre el electrodo de LTS. El separador comprimido tenía 2 mm de grosor y su porosidad era del 85%. En otro método, el separador de la misma composición se aplicó en forma de un bloque comprimido por separado, colocado sobre el electrodo.

Se usó una hoja metálica de litio puro como segundo electrodo 2, se presionó con la tapa 7 de cobre sobre el separador 5 en el espacio separado eléctricamente del cuerpo 6 por un relleno 8 aislante de corindón y una cubierta 9 de sellado de plástico. Tras empapar el acumulador con el electrolito LiPF_6 1 M en EC-DMC (carbonato de etilo-carbonato de dimetilo) durante la noche, se cerró herméticamente el acumulador y se cicló varias veces de modo que pudieran formarse las dendritas de litio expandiendo la superficie activa del electrodo negativo 2. Tras lograr la capacidad completa del acumulador durante un ciclo de carga lenta (litiación del material de LTS activo), se descargó el acumulador a una polarización aplicada de 1,5 V por encima de la tensión formal del acumulador (3 V contra Li / Li^+). El voltamograma de la combinación descrita anteriormente se muestra en la figura 3 junto con los potenciales eléctricos formales de otros dos materiales activos usados en los ejemplos siguientes. El ciclo de descarga característico se muestra en la figura 4. La capacidad reversible de este acumulador fue de casi 100 mAh/cm^3 . Llevó 7 horas lograr la capacidad completa. Las corrientes de carga se mejoraron durante los ciclos debido al aumento de la concentración de litio en el electrolito en el interior del electrodo 1 de LTS positivo comprimido y debido a la creación de dendritas de Li en el electrodo 2 de litio negativo. El ciclo de descarga se ralentizó regularmente, cuando se logró aproximadamente el 80% de la capacidad teórica del acumulador.

El acumulador puede cargarse y descargarse completamente durante varias horas. Normalmente, es posible cargar y descargar repetidamente la capacidad completa del acumulador durante de 3 a 24 horas. Lo más frecuentemente, el 50% de la capacidad se carga y se descarga de manera reproducible y repetida en el plazo de 2 horas y los ciclos de este tipo de acumulador de litio superan 100 ciclos de carga y descarga. El electrodo de litio permite usar la polarización superior durante la carga, en comparación con un electrodo de grafito.

Ejemplo 2

Un acumulador de litio de la figura 1 estaba compuesto por dendritas de litio comprimidas como electrodo negativo, y un electrodo positivo de 2,5 mm de grosor preparado presionando la mezcla de material activo de LTS con un componente conductor electrónico - carbono conductor, descrito en el ejemplo 1. El separador estaba compuesto por fibras inorgánicas de ZrO_2 con la porosidad del 70%. Tenía menos de un milímetro de grosor. Entonces se cicló el acumulador cinco veces para lograr la capacidad completa del ciclo de carga. La capacidad teórica del acumulador era de 12 mAh. Después, se midieron las características de corriente y tensión del acumulador durante los ciclos siguientes. La figura 5 muestra las características de corriente durante la carga y descarga controlada con la polarización aplicada de 1 V por encima y por debajo del potencial formal del acumulador de Li/LTS, que es de 1,5 V. El proceso reversible en ambas direcciones terminó prácticamente tras veinte mil segundos (5,5 horas). La figura 6 muestra el curso de tensión estable de ambos ciclos hasta aproximadamente el 80% de la capacidad teórica durante la carga y descarga galvanoplástica con la corriente constante de 2 mA.

Ejemplo 3

El electrodo negativo de un acumulador de litio en la figura 1 se obtuvo presionando una mezcla del 30% en peso del carbono conductor con el 70% en peso del material activo de $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTS) que tenía la morfología original de esferas huecas. El tamaño promedio de las partículas de LTS era de 50 nm. El electrodo positivo era una mezcla comprimida de material activo de $LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O_4$ (LNMS) que consistía en aglomerados, más pequeños de 5 micrómetros, siendo el tamaño promedio de las partículas primarias de aproximadamente 100 nm, y 30% en peso del carbono conductor. La mezcla se comprimió junto con un hilo metálico de aluminio como colector de corriente. Se usó material activo de LNMS en exceso del 30% en peso creando un electrodo positivo de 4 mm de grueso. Ambos electrodos se dividieron por un separador de 0,5 mm de grosor compuesto por corindón comprimido con la porosidad del 80%. El acumulador se rellenoó con el electrolito $LiPF_6$ 1 M + ECDMC. El potencial formal del acumulador fue de 3,1 V y se sometió a prueba en el intervalo de tensión de 2,0 a 3,5 V. El gráfico en la figura 7 ilustra la característica de corriente de un ciclo potencioestático con la tensión de carga y descarga de 3,5 V y 2 V respectivamente.

Ejemplo 4

En la preparación del acumulador de litio en la figura 1, se comprimió una mezcla del 70% en peso del material activo de $LiMn_2O_4$ (LMS) con la distribución de tamaño de agregado por debajo de 30 micrómetros, mostrada en la fotografía de SEM en la figura 8, y del 30% en peso de carbono altamente conductor para dar un comprimido del primer electrodo 1. El electrodo 1 obtenido tenía más de 1 mm de grosor, su porosidad global era del 35% y la capacidad era de 7 mAh. El comprimido de separador compuesto por corindón poroso tenía 1,5 mm de grosor con una porosidad del 75%. Se presionó directamente sobre el primer electrodo 1 positivo de $LiMn_2O_4$ (LMS). La esponja de dendritas de metal litio comprimidas sobre la superficie de una hoja de metal litio se usó como el segundo electrodo 2 (negativo). La figura 9 muestra las características de corriente de la carga y descarga reversible del 40% de la capacidad del acumulador de Li/LMS. Llevó menos de 3 horas cargar y descargar de manera reversible el 40% de la capacidad a los potenciales de 4,45 V y 3,9 V, respectivamente.

El gráfico con voltamogramas en la figura 3 muestra tensiones de pilas que pueden obtenerse con los materiales mencionados. Resulta evidente a partir del gráfico que es posible crear una pila con la tensión promedio de 1,55 V a partir de la combinación de electrodos compuestos por litio y $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTS). Comparando el litio con (LMS), es posible crear una pila con la tensión de aproximadamente 4,2 V, mientras que si se usa el óxido de litio y manganeso dopado con níquel $LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O_4$ (LNMS), la tensión formal del acumulador creado es de 4,7 V. Si se combinan dos compuestos, LTS y LNMS, es posible crear una pila con la tensión 3,02 V ($4,62 - 1,60 = 3,02$).

Ejemplo 5

La figura 10 muestra otra posible realización de un acumulador de litio. El cuerpo de acumulador compuesto por aluminio consiste en dos secciones huecas similares: un cuerpo 6a superior y un cuerpo 6b inferior. Los cuerpos 6a y 6b están unidos entre sí para formar un espacio hueco interno sellado herméticamente. Un primer electrodo, como electrodo positivo, consiste en dos electrodos 1a, 1b positivos similares dispuesto cada uno a lo largo de la superficie interna de los cuerpos 6a, 6b, de modo que el primer electrodo dispuesto en una constelación de "sándwich" define una cavidad central, en la que está ubicado un separador que consiste en dos placas 5a, 5b. Las placas 5a, 5b están conformadas para formar una cámara interna entre ellas, que se rellena con un material de un segundo electrodo 2 (negativo). El segundo electrodo 2 está aislado eléctricamente de los cuerpos 6a, 6b por un separador 5. Dos sellos VITON realizados por DuPont, como rellenos 8a y 8b aislantes están colocados entre los cuerpos 6a y 6b de acumulador cerrando herméticamente el acumulador. El primer polo 11 como polo positivo del acumulador está conectado a la superficie exterior de los cuerpos 6a, 6b, mientras que el segundo polo 22 (negativo) compuesto por hilo metálico de cobre hilo dotado de aislamiento de teflón penetra en la cámara del segundo electrodo 2, donde está en contacto eléctrico con litio, y su otro extremo se extiende fuera de los cuerpos 6a, 6b.

En los siguientes detalles, se describen la preparación, composición y características del acumulador mostrado en la figura 10 y los componentes del mismo. El material activo de $\text{LiCo}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ (LCMS) con la superficie específica de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ y la morfología de esfera hueca, se mezcló con el carbono altamente conductor (Super P Li fabricado por Timcal) en la razón del 60% en peso al 40% en peso. La mezcla se presionó para dar los cuerpos (6a, 6b) que forman dos electrodos positivos. La fuerza de presión fue de 25 kN. Un electrodo positivo contenía 0,4 g de la mezcla y el otro 0,35 g. Los electrodos se usaron juntos en el conjunto de "sándwich" que posee la capacidad total de 40 mAh. Los electrodos positivos en los cuerpos de aluminio tenían 3 mm de grosor cada uno con el área superficial de $0,64 \text{ cm}^2$, que da un total de $1,28 \text{ cm}^2$ en la constelación de "sándwich". Se perfilaron dos separadores 5a, 5b de alúmina altamente porosos para crear una cámara de 1 mm de alto para el ánodo de metal litio (el segundo electrodo 2). Se prepararon presionando un polvo de alúmina a 25 kN y sometiendo a un tratamiento térmico posterior a 1050°C durante 2 horas. El grosor de cada placa de separador era de aproximadamente 0,8 mm y la porosidad mayor del 60%. Las placas de separador perfilado se coloraron en los electrodos positivos. El espacio entre ellos se rellenó mediante una mezcla de dendritas de litio con el 5% en peso de carbono conductor Super P Li extendido sobre una lámina de metal de Li de 0,3 mm.

Las hebras desnudas individuales del hilo metálico se presionaron para dar la lámina de litio y sirvieron como colector de corriente en el interior del electrodo negativo de metal de Li. El otro extremo del hilo metálico fue el polo 22 negativo del acumulador. El polo 11 positivo del acumulador fue una pinza de aluminio que conecta ambos cuerpos 6a, 6b de los electrodos positivos. El acumulador seco se rellenó con el electrolito sal de litio LiPF_6 0,5 M en los disolventes EC/PC/DMC (carbonato de etileno-carbonato de propileno-carbonato de dimetilo) en la razón 0,5/0,5/1.

LCMS funciona en el intervalo de aproximadamente 4,2 V para el litio. La carga y descarga completas del material se produjeron en menos de 3 minutos, cuando se midió como una capa de 5 micrómetros sobre un sustrato de vidrio conductor. La capacidad específica del material particular se determinó como 90 mAh/g. El acumulador se cargó de manera continua a 4,45 V durante 7000 segundos hasta alcanzar el 60% de la capacidad teórica. Entonces, el acumulador se expuso a impulsos de descarga de diez segundos a los potenciales controlados de 2 V, 3 V y 3,6 V. Tras los impulsos de descarga de 10 segundos, el acumulador se cargó lentamente a 4,3 V durante 3000 segundos y el procedimiento se repitió diez veces (figura 11a). En la figura 11b se muestran detalles de la descarga controlada de impulsos graduales. Durante los 30 segundos, se descargó el 0,85-0,95% de la capacidad del acumulador.

Se observó el comportamiento del acumulador, especialmente signos de un cortocircuito, a los potenciales de descarga de 2 V, 3 V y 3,6 V y de carga de 4,15 V, 4,3 V y 4,45 V (figura 12). Se retiró el acumulador y se analizó tras 70 ciclos. El separador no mostró signos de penetración de las dendritas de litio bajo la superficie. La lámina de litio se convirtió parcialmente en una esponja de agregado negra densa que consistía en dendritas de Li. Las dendritas se mantenían mecánicamente bien entre sí.

Ejemplo 6

La figura 13 muestra otra posible realización de un acumulador de litio de una sola pila. De manera similar al acumulador en la figura 10, el cuerpo de acumulador, compuesto por aluminio, consiste en dos secciones huecas análogas: un cuerpo 6a superior y un cuerpo 6b inferior. A diferencia de la realización anterior, el espacio hueco del cuerpo 6a superior se rellena con un material de un primer electrodo 1 como electrodo positivo y el espacio hueco del cuerpo 6b inferior se rellena con un material de un segundo electrodo 2 como electrodo negativo. Los cuerpos 6a y 6b están dotados de sus polos correspondientes es decir, el cuerpo superior del primer polo 11 como polo positivo y el cuerpo 6b inferior del segundo polo 22 como polo negativo. El primer electrodo 1 y el segundo electrodo 2 están separados entre sí por un separador 5 y el cuerpo 6a superior del cuerpo 6b inferior por un relleno 8 aislante.

La preparación, composición y características del acumulador y sus componentes mostrados en la figura 13 resultan evidentes a partir de la descripción siguiente. El material activo de $\text{LiCo}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ (LCMS) con el potencial formal de 4,2 V para el litio, la superficie específica de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ y la morfología de esfera hueca se mezcló con el carbono altamente conductor (Super P Li fabricado por Timcal) en la razón del 60 al 40% en peso. La mezcla se presionó para dar el cuerpo 6a superior de aluminio, que forma el electrodo positivo. La fuerza de presión fue de 15 kN. El electrodo positivo contenía 0,736 g de la mezcla con la capacidad total de 39 mAh. El electrodo positivo tenía 3 mm de grosor y su área superficial era de $1,33 \text{ cm}^2$. El electrodo negativo se creó de manera similar presionando 0,4 g de una mezcla que contenía el 60% en peso del material activo de titanato de litio $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTS) en forma micronizada y el 40% en peso del carbono altamente conductor (Super P Li) para dar el cuerpo 6b inferior de aluminio. Se aplicó una fuerza de presión de 15 kN. El electrodo tenía 2 mm de grosor y su área superficial era de $1,33 \text{ cm}^2$. La capacidad específica teórica del titanato de litio es de 175 mAh/g y su potencial formal para el litio de 1,6 V. La capacidad del titanato de litio en el electrodo negativo se correspondía con la capacidad de LCMS en el electrodo positivo. Los electrodos separados por un separador 5 compuesto por una capa a granel de polvo de alúmina con una porosidad del 95% y presionados directamente sobre los electrodos formaron el acumulador seco. La hoja de separador tenía algunos cientos de micrómetros de grosor. Los cuerpos de aluminio también sirvieron como los polos positivo y negativo del acumulador. Se aislaron entre sí con un relleno 8 aislante (sello de teflón). El acumulador se rellenó con el electrolito que consistía en las sales de litio $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 0,9 M + LiBF_4 0,1 M disueltas en γ -butirolactona (GBL) + carbonato de propileno (volumen 0,9/0,1). Entonces, se cerró herméticamente el

acumulador.

5 La capacidad del acumulador era de 39 mAh y su tensión formal de 2,5 V. El acumulador se cargaba a 2,9 V y se descargaba a 1,9 V en series de 10 ciclos. Los intervalos de tiempo de carga/descarga fueron de 7000 y 15000 segundos y la capacidad intercambiada en el intervalo corto era de manera sistemática de aproximadamente el 40%. En la figura 14 se muestra un gráfico de las terceras series de ciclos con los valores correspondientes organizados en la tabla 1 siguiente.

Ciclo	Capacidad (mAh)	% de capacidad
2,9 v/7000s - c1	15,7	40%
2,9 v/7000s - c2	-15,4	-40%
2,9 v/7000s - c3	15,7	40%
1,9 v/7000s - c4	-16,0	-41%
2,9 v/15000s - c5	22,5	58%
1,9 v/15000s - c6	-20,4	-53%
2,9 v/7000s - c7	15,3	39%
1,9 v/7000s - c8	-14,7	-38%
2,9 v/7000s - c9	15,1	39%
1,9 v/7000s -c10	-14,5	-37%

10 La figura 15 ilustra un ciclo galvánico en el intervalo de potencial de desde 1,5 hasta 3 V. La carga y la descarga en la corriente constante de +/- 4 mA demostraron un intercambio del 30% de la capacidad del acumulador en 3 horas. Finalmente, se interconectaron ambos polos del acumulador y se midieron las corrientes de cortocircuito. La descarga avanzó en impulsos de un minuto, con periodos de relajación de 1, 2 y 5 minutos, tal como se muestra en la figura 16. Los parámetros de tensión en la figura 16, que indican el comienzo y el final de los ciclos de descarga indican una descarga plana y estable con una pequeña disminución de tensión y una relajación rápida del acumulador. El treinta por ciento de la capacidad teórica del acumulador se descargó en 6 minutos.

Ejemplo 7

20 En la figura 17 se muestra un ejemplo de un acumulador de múltiples electrodos según la invención. El acumulador se ilustra en una vista en despiece ordenado, es decir antes de que los componentes individuales se presionaran entre sí para formar la forma final del acumulador. El acumulador se ensambló a partir de tres conjuntos dispuestos en una configuración de pila entre un cuerpo 6a superior y un cuerpo 6b inferior. Cada conjunto comprende dos primeros electrodos 1a, 1b, dos segundos electrodos 2a, 2b, y dos separadores 5a, 5b. El material del primer electrodo 1b se presiona para dar una cámara interior de un cuerpo 6b inferior y el material del otro primer electrodo 1a para dar un armazón 10a. El material del segundo electrodo 2b se presiona para dar un armazón 20b y el material del otro segundo electrodo 2a para dar un armazón 20a. Los electrodos 1b y 2b están divididos por un separador 5b y los electrodos 1a y 2a por un separador 5a. Una lámina 221 de colector de corriente está dispuesta entre los segundos electrodos 2a y 2b para formar un contacto para un hilo metálico de un polo 22 negativo y una lámina 111 de colector de corriente está dispuesta entre el otro primer electrodo 1a y el siguiente primer electrodo del conjunto superpuesto, para formar un contacto para un hilo metálico de un polo 11 positivo. El segundo conjunto tiene una configuración similar a la del primer conjunto, con la excepción de que el cuerpo 6b está reemplazado por un armazón de la misma forma que el armazón 10a y de que el tercer conjunto con el cuerpo 6a superior es una imagen especular del primer conjunto descrito anteriormente. Los tres conjuntos dispuestos entre los cuerpos 6a, 6b se rellenaron con un electrolito y se presionaron para ajustarse estrechamente entre sí y para cerrar herméticamente el acumulador. El grosor de cada electrodo individual en condiciones comprimidas se determinó por el grosor del armazón y por el tamaño de las cámaras en los cuerpos, siendo todos ellos de 3 mm. Las láminas y los separadores tenían 30 micrómetros de grosor cada uno. Considerando que el área superficial del electrodo era de 5 cm², el volumen interior del acumulador era de aproximadamente 18 cm³. Resulta obvio que el número de conjuntos apilados uno sobre el otro no está limitado y que puede diseñarse según la capacidad deseada del acumulador. Puede usarse cualquier combinación de materiales de electrodo descritos en los ejemplos anteriores o materiales descritos en la descripción de esta invención para el acumulador según este ejemplo.

Aplicabilidad industrial

45 La construcción tridimensional de pila de acumulador de litio cargable repetidamente en combinación con el litio metálico como electrodo negativo, según la invención, puede usarse para simplificar la fabricación de acumuladores de litio, potenciar la capacidad, disminuir las dimensiones, el peso y el coste y mejorar la seguridad. Este tipo de pilas es adecuado para reemplazar a los acumuladores de ácido de plomo actuales con un sistema de tensión superior, concretamente en la industria del automóvil, para herramientas eléctricas portátiles y electrodomésticos y dispositivos eléctricos y electrónicos portátiles, y también aumenta la capacidad de las pilas de botón de acumulador de litio.

REIVINDICACIONES

1. Acumulador de litio que incluye al menos dos electrodos tridimensionales separados por un separador y encerrados junto con un electrolito, que comprende una disolución no acuosa de una sal de litio en un disolvente orgánico polar, en un cuerpo de acumulador caracterizado porque los dos electrodos tienen un grosor mínimo de 0,5 mm cada uno, de los cuales al menos uno como primer electrodo comprende una mezcla homogénea, comprimida de polvos de un componente conductor electrónico y un material activo, que puede absorber y extraer litio en presencia de electrolito, en el que la porosidad de los electrodos presionados es del 25 al 90%, el material activo tiene morfología de esferas huecas con un grosor de pared de 10 micrómetros máximo, o morfología de agregados o aglomerados de 30 micrómetros máximo de tamaño, mientras que el separador consiste en un material cerámico altamente poroso, eléctricamente aislante con poros abiertos y porosidad de desde el 30 hasta el 95%.
2. Acumulador de litio según la reivindicación 1, en el que el componente conductor electrónico, el material activo y el separador son materiales completamente inorgánicos libres de aglutinantes orgánicos y en el que el primer electrodo, el segundo electrodo y el separador se obtienen mediante presión a partir de polvos.
3. Acumulador de litio según cualquier reivindicación 1 ó 2, en el que el componente conductor electrónico se selecciona del grupo que consiste en carbono conductor y sus modificaciones, metales conductores y óxidos eléctricamente conductores.
4. Acumulador de litio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el material activo se selecciona del grupo que consiste en óxidos o fosfatos mixtos de litio, manganeso, cromo, vanadio, titanio, cobalto, aluminio, níquel, hierro, lantano, niobio, boro, cerio, tántalo, estaño, magnesio, itrio y zirconio.
5. Acumulador de litio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material activo consiste en nanopartículas de espinelas dopadas y no dopadas de óxido de litio y manganeso u óxido de litio y titanio dimensionadas hasta 250 nm.
6. Acumulador de litio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el primer electrodo comprende del 40 al 85% en peso del material activo.
7. Acumulador de litio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que un segundo electrodo consiste en una mezcla comprimida, homogénea de polvos de material activo, componente conductor electrónico, y colector de corriente.
8. Acumulador de litio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el separador consiste en polvo comprimido, altamente poroso de un material cerámico basado ventajosamente en Al_2O_3 o ZrO_2 .
9. Acumulador de litio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el separador tiene una morfología no direccional de producto pirolizado o fibras no tejidas de vidrio o cerámica.
10. Acumulador de litio según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 9, en el que el separador se obtiene comprimiendo un polvo de un producto pirolizado o fibras no tejidas hasta el grosor del separador de desde 0,1 mm hasta 10 mm.
11. Acumulador de litio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el segundo electrodo consiste en litio metálico.
12. Acumulador de litio según la reivindicación 11, en el que el litio metálico está en forma de una hoja o lámina de litio, o una combinación de hoja de litio presionada o una lámina y dendritas de litio o en forma de dendritas de litio.
13. Acumulador de litio según la reivindicación 1, en el que el electrolito contiene además agentes de modificación, que mejoran las funciones del acumulador a altas temperaturas y/o que retiran productos de descomposición y/o que protegen el acumulador de sobrecarga y /o sustancias que afectan al tamaño de las dendritas de litio metálico.
14. Acumulador de litio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende un cuerpo (6) hueco que tiene una parte abierta superior y una parte inferior para formar un primer polo del acumulador, un primer electrodo (1) situado en la parte inferior del cuerpo y que está en contacto eléctrico con una superficie interna del cuerpo, un segundo electrodo en la parte superior separado de la superficie interna del cuerpo mediante una pieza (8) de inserción aislante, un separador (5) colocado entre el primer electrodo y el segundo electrodo, una tapa (7) para cerrar la parte abierta superior y que está en contacto eléctrico con el segundo electrodo (2) para formar un segundo polo del acumulador; una cubierta (9) de sellado para aislar la tapa del cuerpo (6).

- 5 15. Acumulador de litio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende un cuerpo (6a) superior y un cuerpo (6b) inferior unidos entre sí que definen ambos un espacio de acumulador interno y conectados al primer polo (11) del acumulador, un primer electrodo (1a, 1b) presionado en el espacio interno de los cuerpos (6a, 6b) para formar una cavidad central en el interior y que está en contacto eléctrico con los cuerpos (6a, 6b), un segundo electrodo (2) ubicado en el interior de la cavidad central, estando el segundo polo del acumulador en contacto eléctrico con el segundo electrodo (2) y extendiéndose hacia el exterior del cuerpo de acumulador y los separadores (5a, 5b) que dividen el primer electrodo (1a, 1b) del segundo electrodo (2).
- 10 16. Acumulador de litio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende un cuerpo (6a) superior que incluye el primer polo (11) de acumulador y un cuerpo (6b) inferior que incluye el segundo polo (22) de acumulador, estando ambos cuerpos (6a, 6b) ensamblados entre sí definiendo un volumen de espacio de acumulador interno, un primer electrodo ubicado (1) dentro del espacio interno del cuerpo (6a) superior, un segundo electrodo (2) ubicado dentro del espacio interno del cuerpo (6b) inferior, un separador (5) que divide el primer electrodo (1) del segundo electrodo (2) y un sello (8) dispuesto entre el cuerpo (6a) superior y el cuerpo (6b) inferior para el aislamiento eléctrico del primer polo (11) de acumulador del segundo polo (22) de acumulador.
- 20 17. Acumulador de litio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que incluye dos conjuntos marginales y al menos un conjunto interno, comprendiendo cada uno de dichos conjuntos primeros electrodos, segundos electrodos, separadores, colectores de corriente y polos de acumulador, que comprende además: un cuerpo (6a) superior marginal hueco que tiene una superficie externa cerrada y una superficie interna abierta para definir un armazón marginal para alojar un primer electrodo, un cuerpo (6b) marginal hueco inferior que tiene una superficie externa cerrada y una superficie interna abierta para definir un armazón marginal para alojar un primer electrodo, armazones (10a) internos para alojar primeros electrodos (1a), armazones (20a, 20b) internos para alojar segundos electrodos (2a, 2b), separadores (5a, 5b) dispuestos entre los primeros electrodos y los segundos electrodos adyacentes, colectores (111) de corriente para proporcionar contacto eléctrico con los primeros electrodos y conectados al primer polo (11) de acumulador, colectores (221) de corriente para proporcionar contacto eléctrico con los segundos electrodos y conectados al segundo polo (22) de acumulador, al menos un conjunto interno de la misma configuración que los conjuntos marginales en el que los cuerpos marginales están reemplazados por los armazones internos.
- 35 18. Método de producción de un acumulador de litio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que al menos una hoja de un primer electrodo, el separador y al menos una hoja de un segundo electrodo se apilan presionándose entre sí, el cuerpo de acumulador se rellena con el electrolito, se cierra y se conectan los colectores de corriente del mismo tipo de electrodos.
- 40 19. Método según la reivindicación 18, en el que las hojas individuales se presionan gradualmente una sobre la otra mediante impacto.
- 45 20. Método de producción de un acumulador de litio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que hojas comprimidas de al menos un electrodo, un separador y al menos otro segundo electrodo se apilan alternativamente una encima de la otra, el cuerpo de acumulador se rellena con el electrolito, se cierra y se conectan los colectores de corriente del mismo tipo de electrodos.

Fig 1

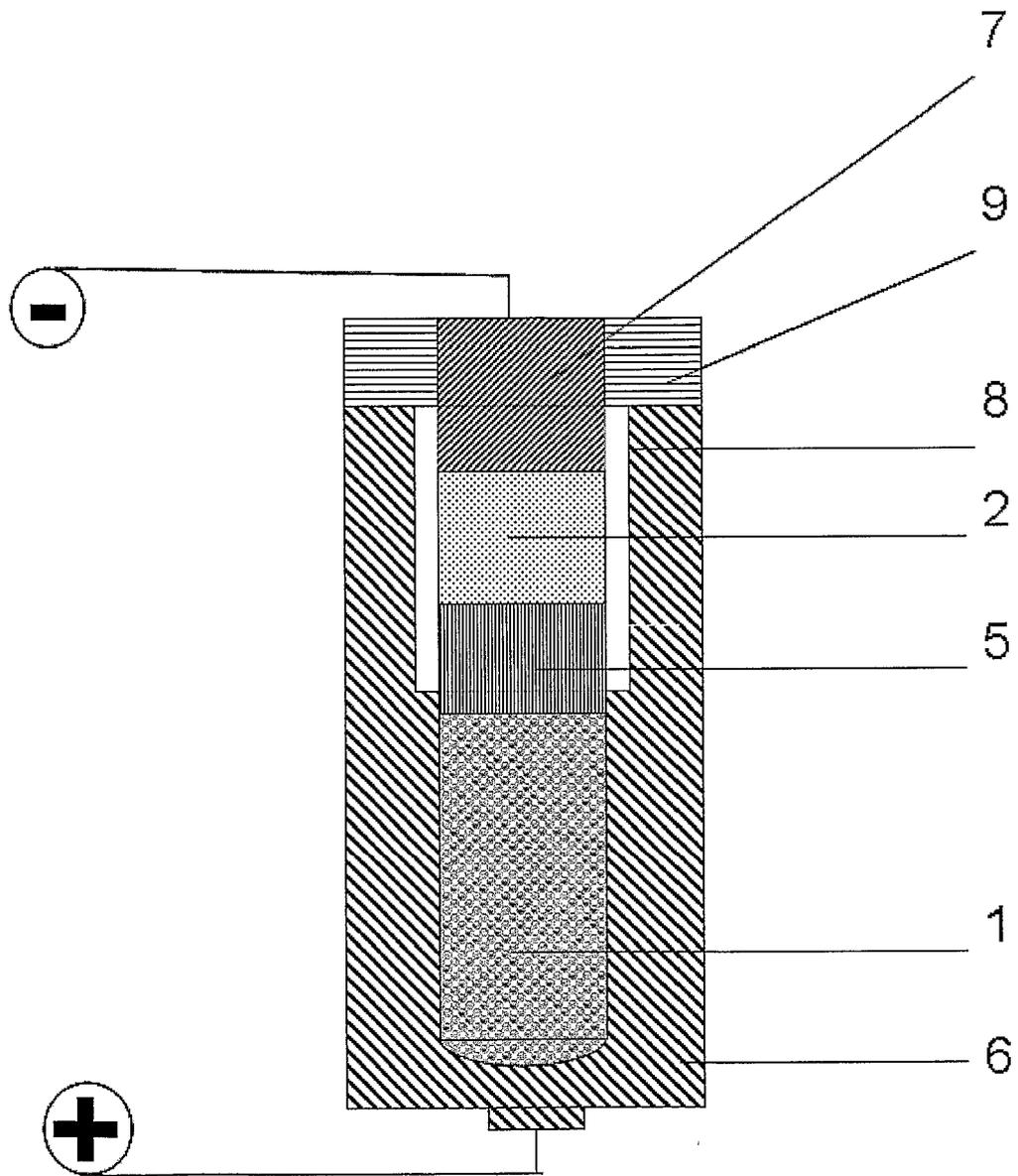


Fig 2a

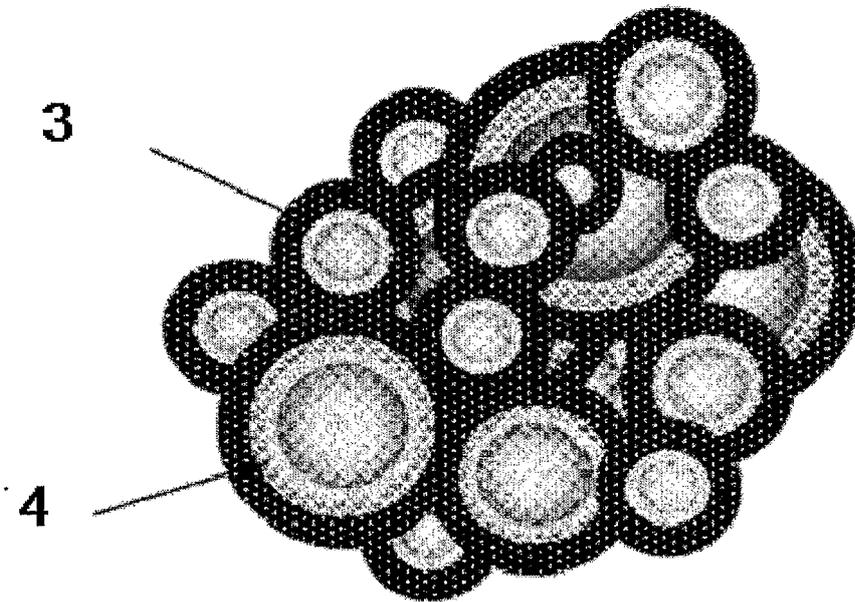


Fig 2b

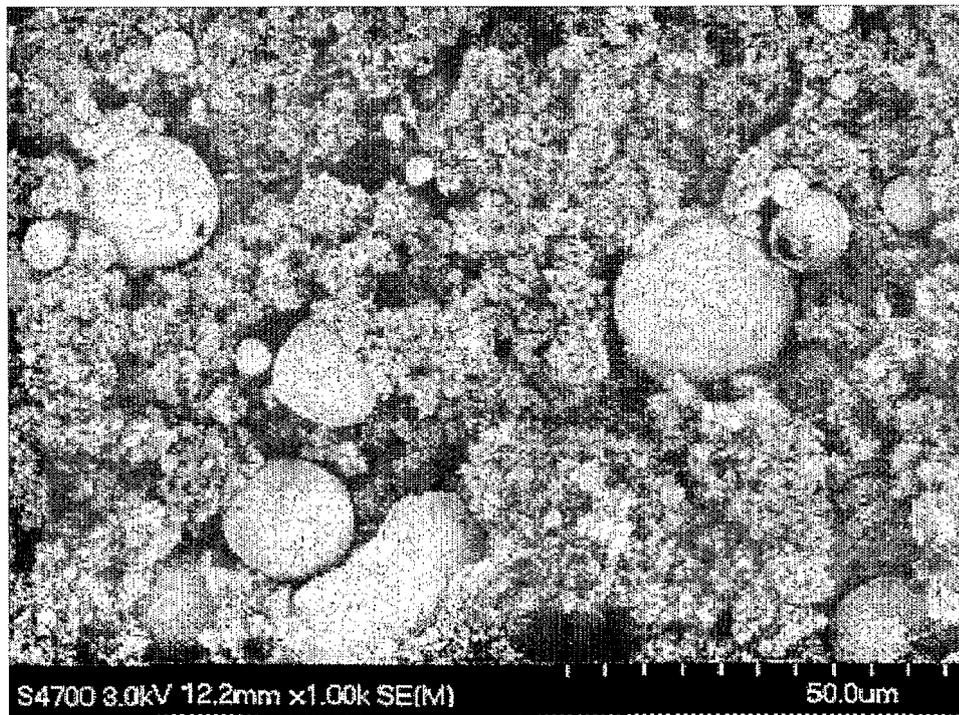


Fig 3

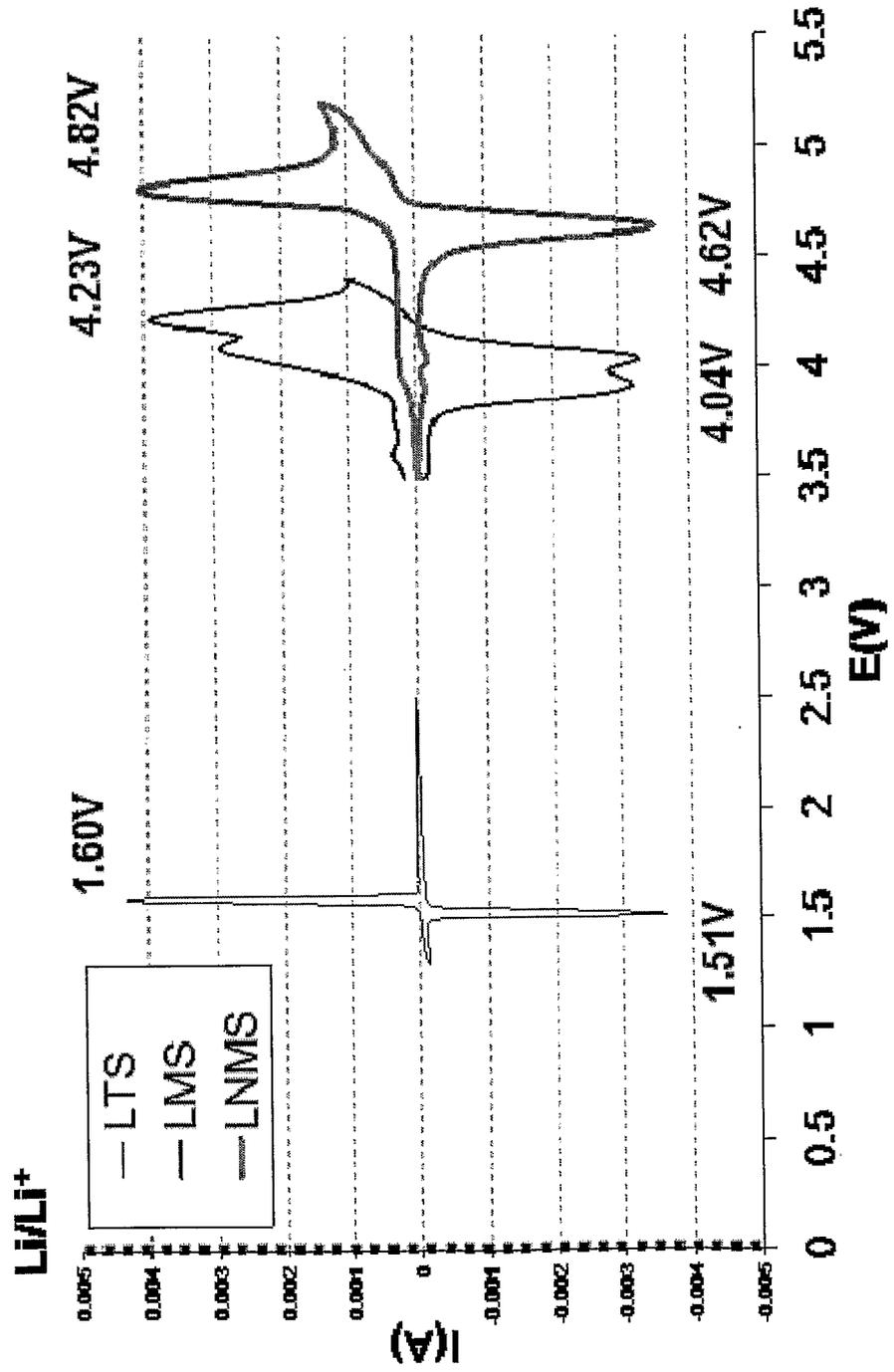


Fig 4

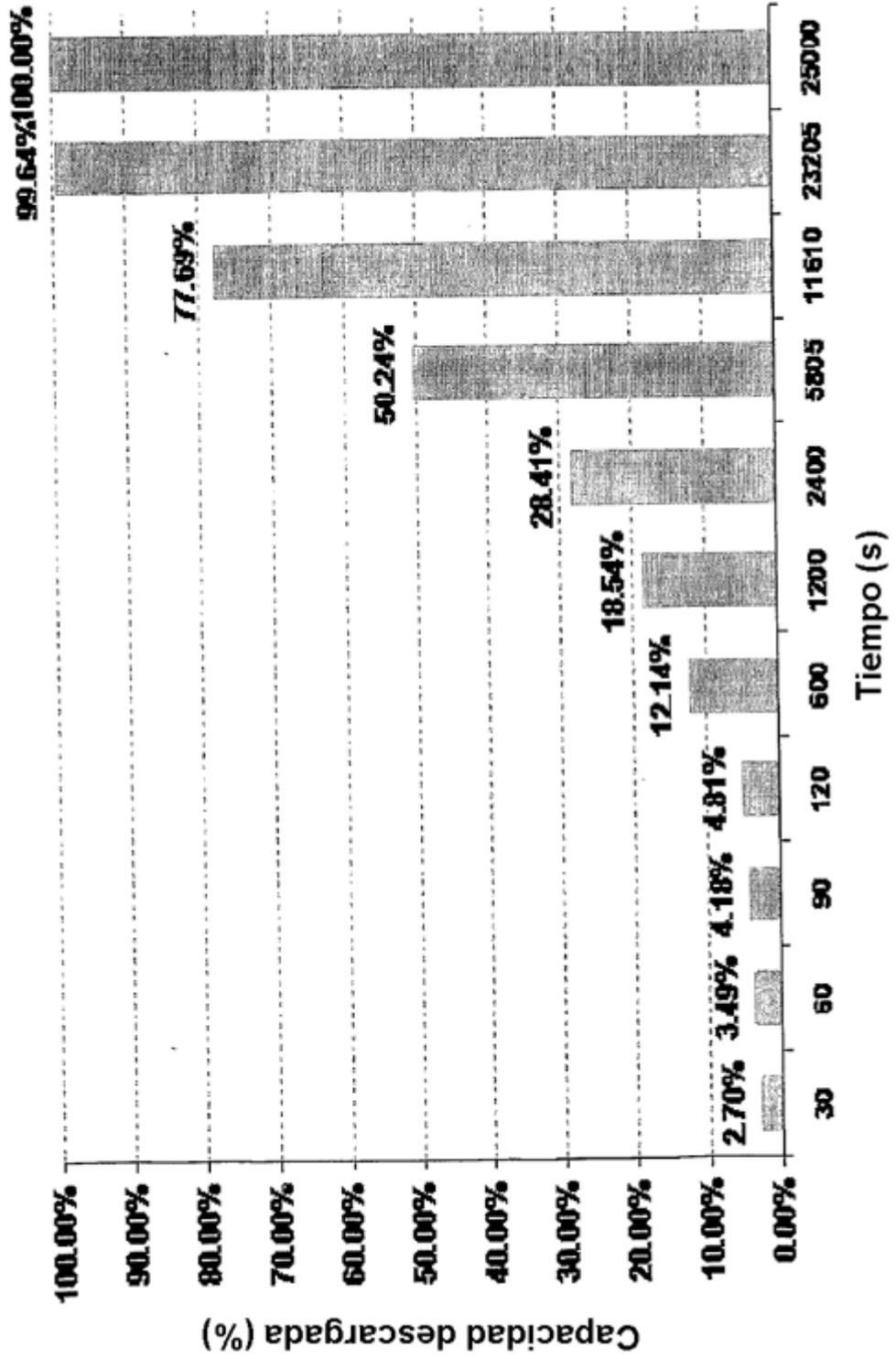


Fig 5

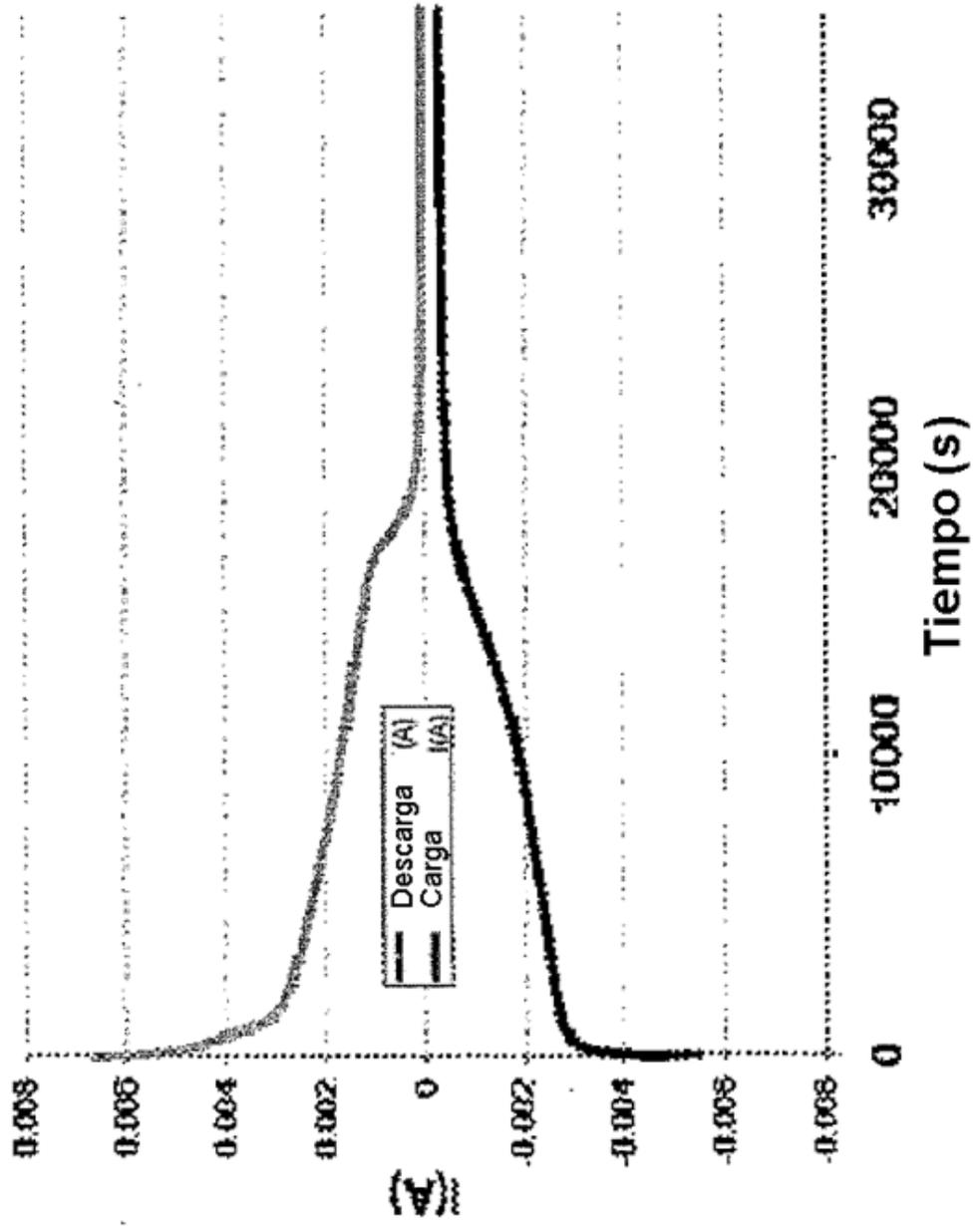


Fig 6

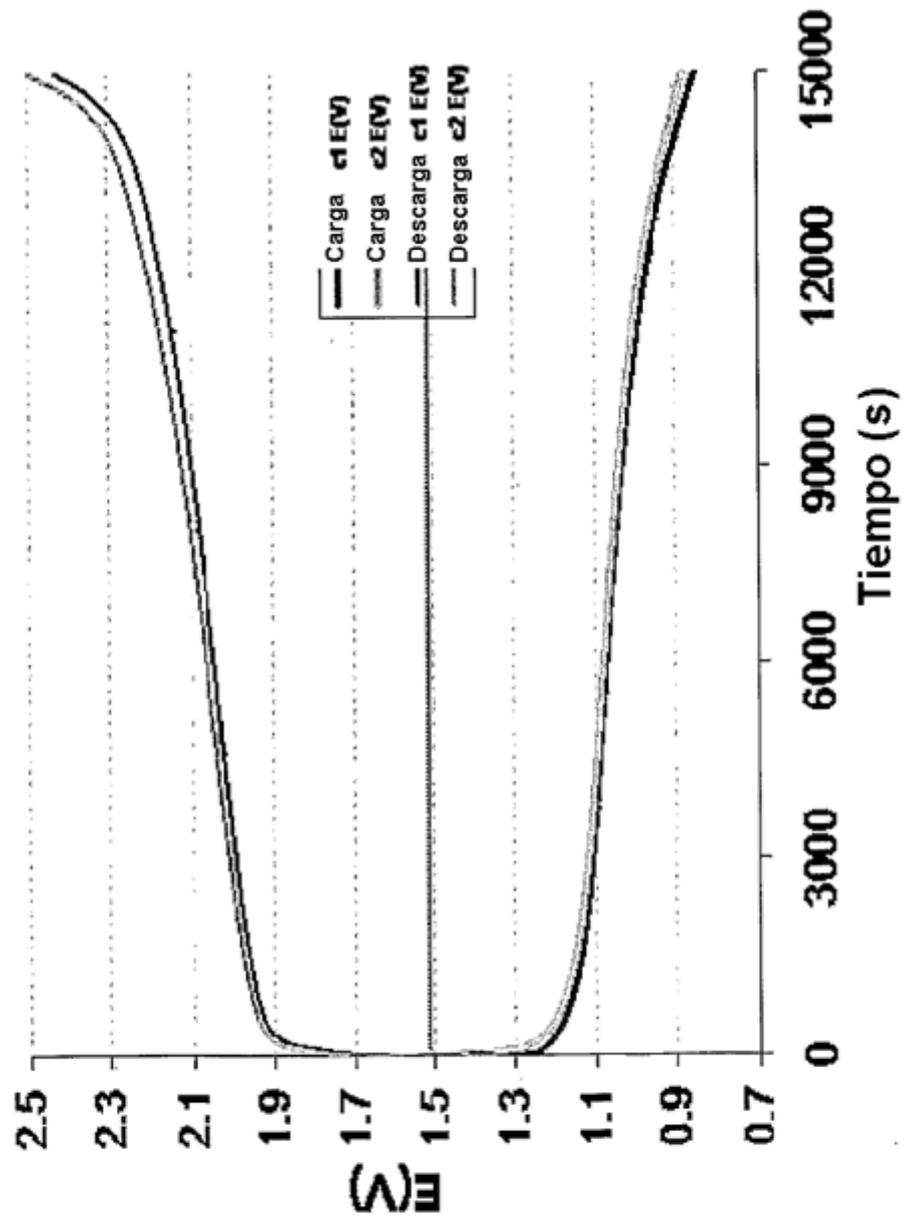


Fig 7

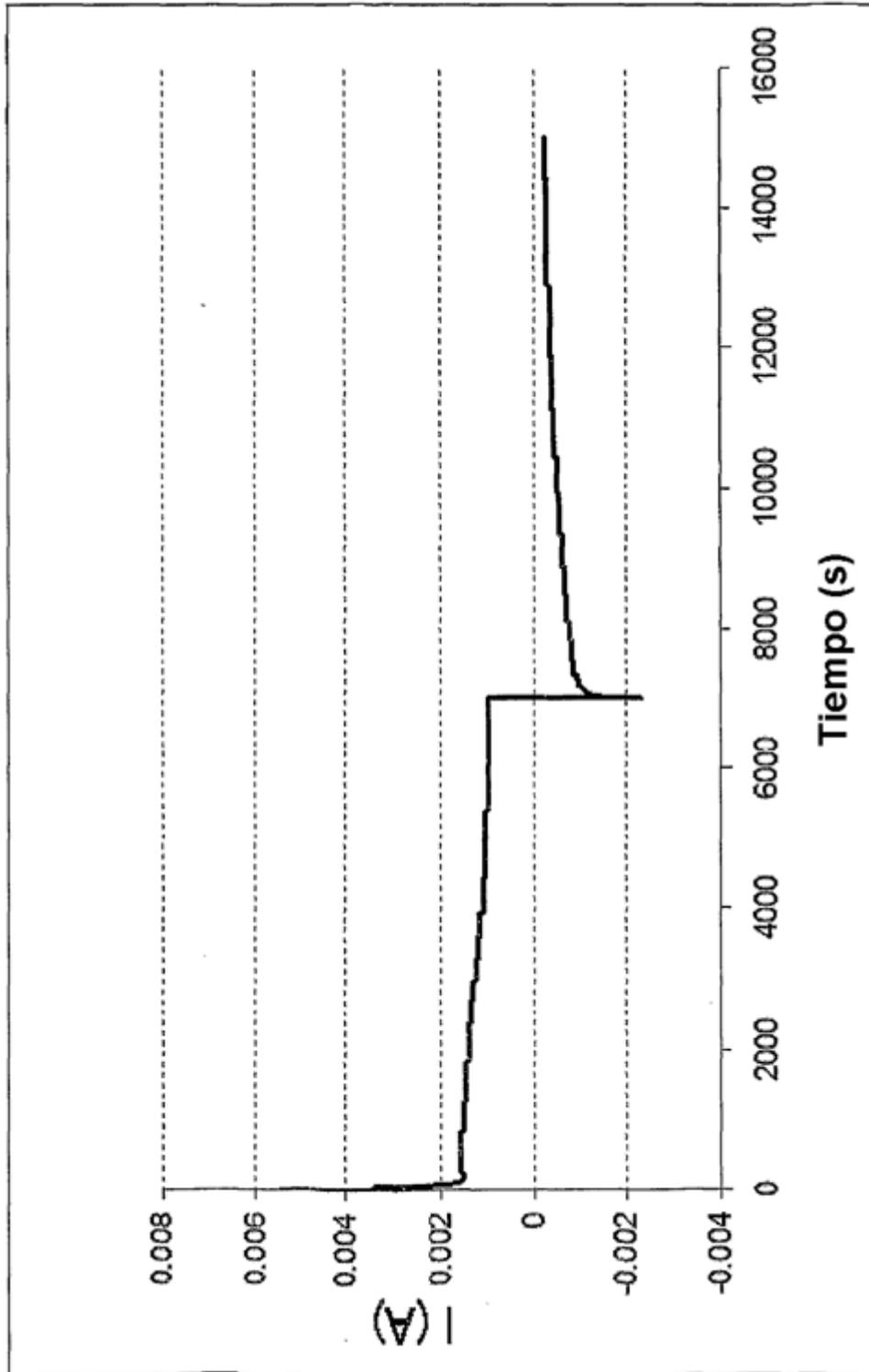


Fig 8

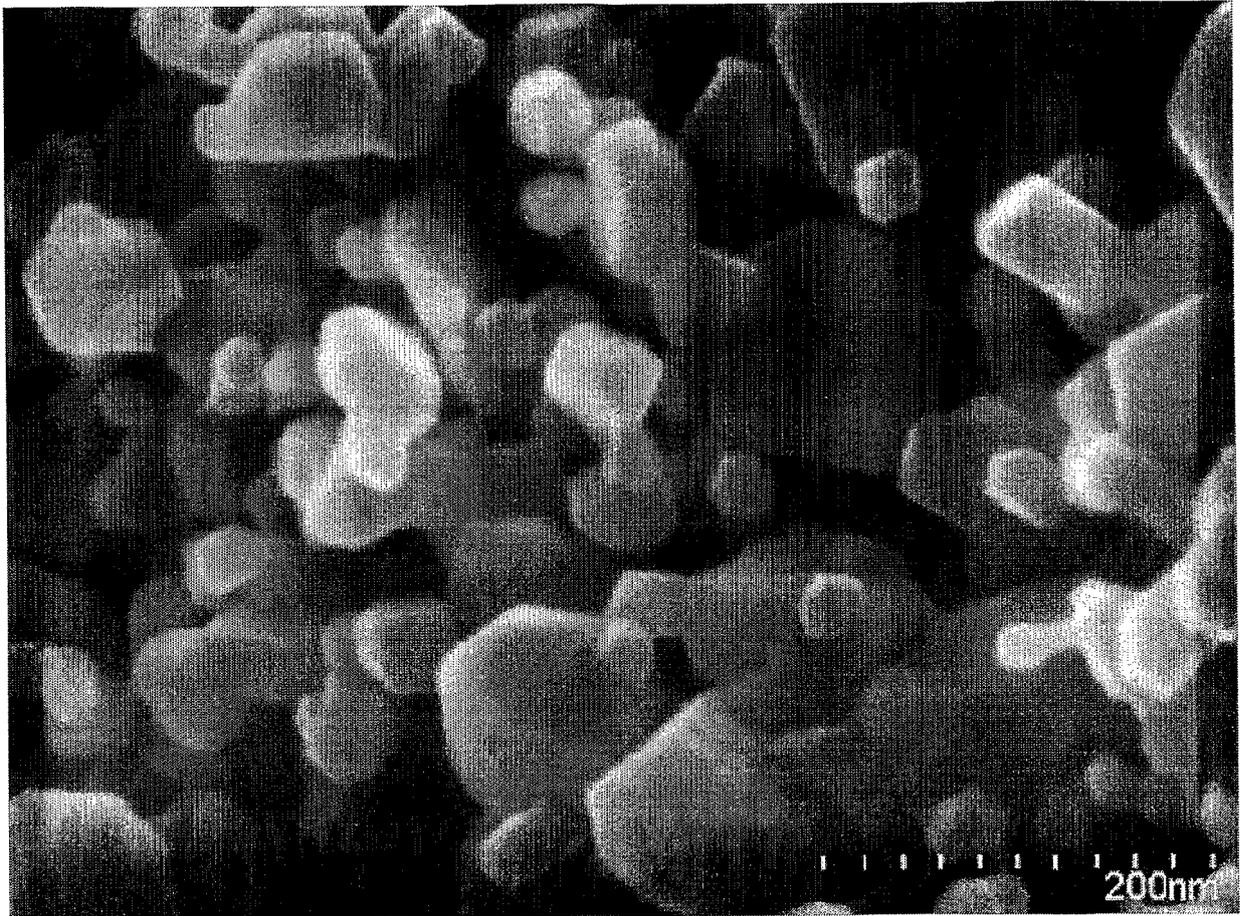


Fig 9

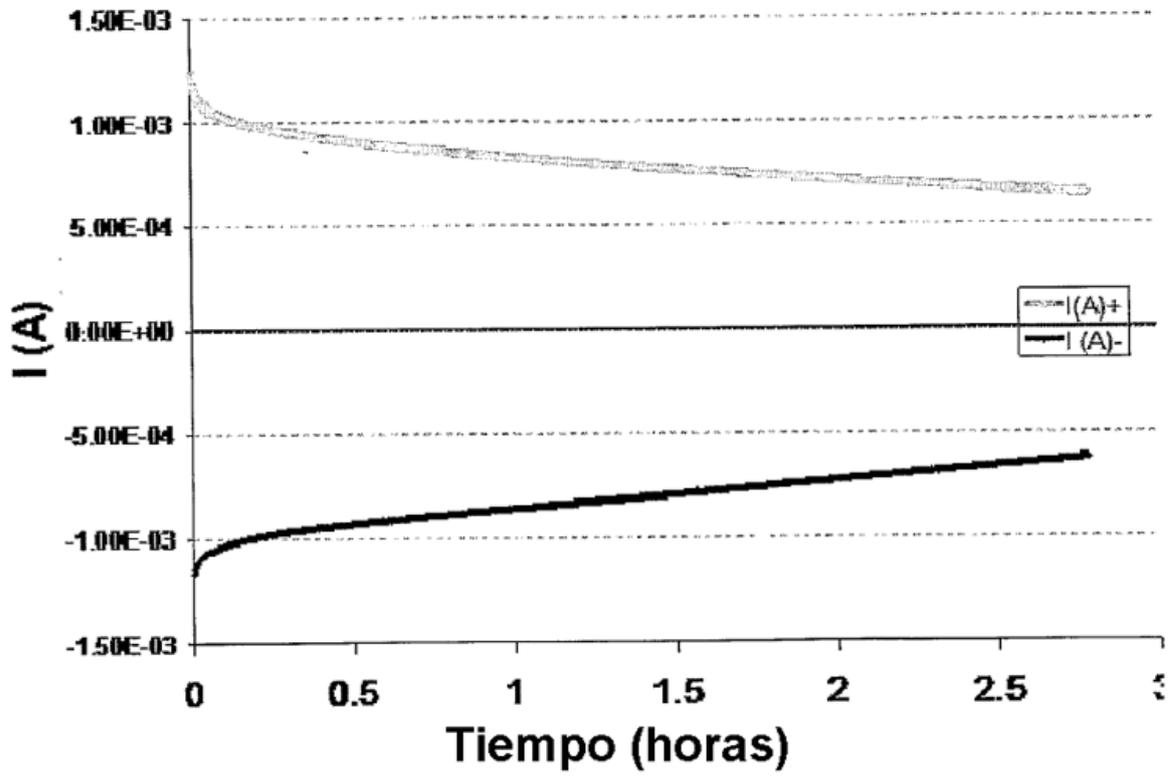


Fig 10

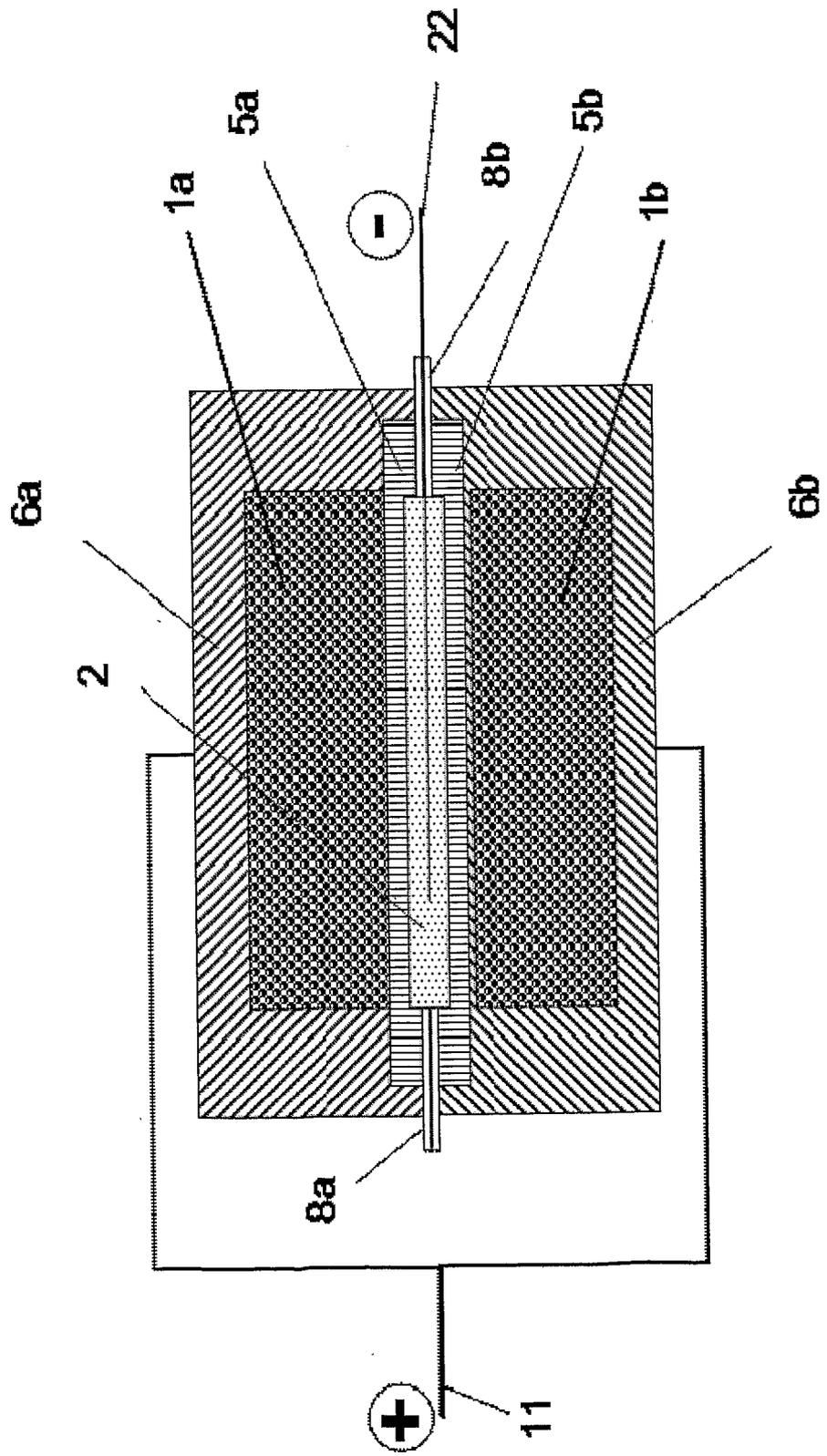


Fig 11a

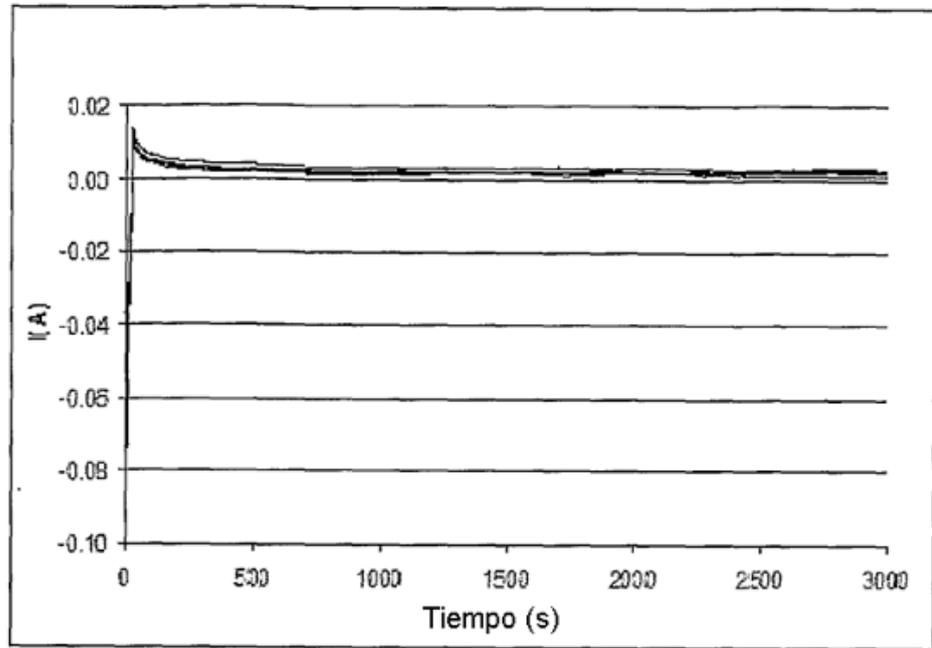
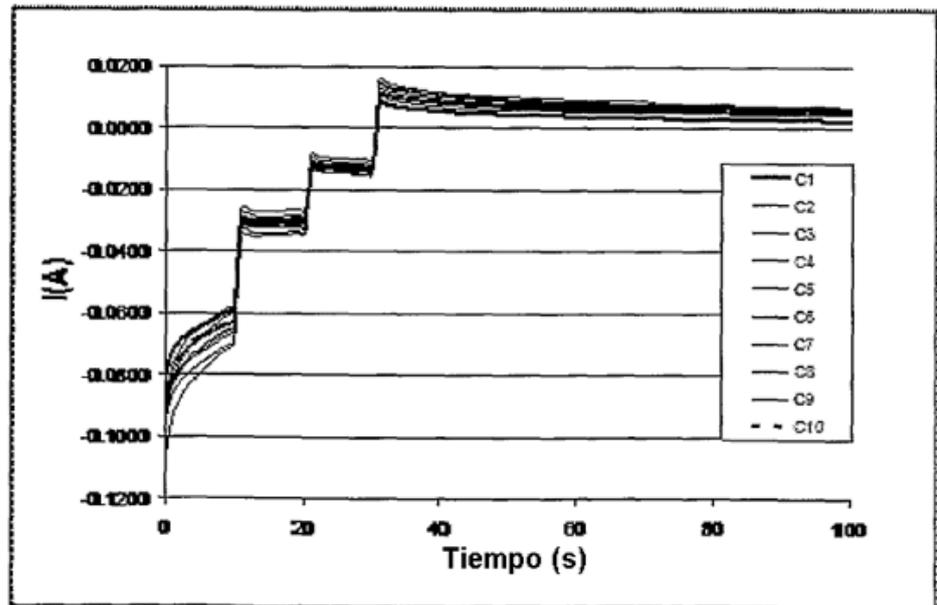


Fig 11b



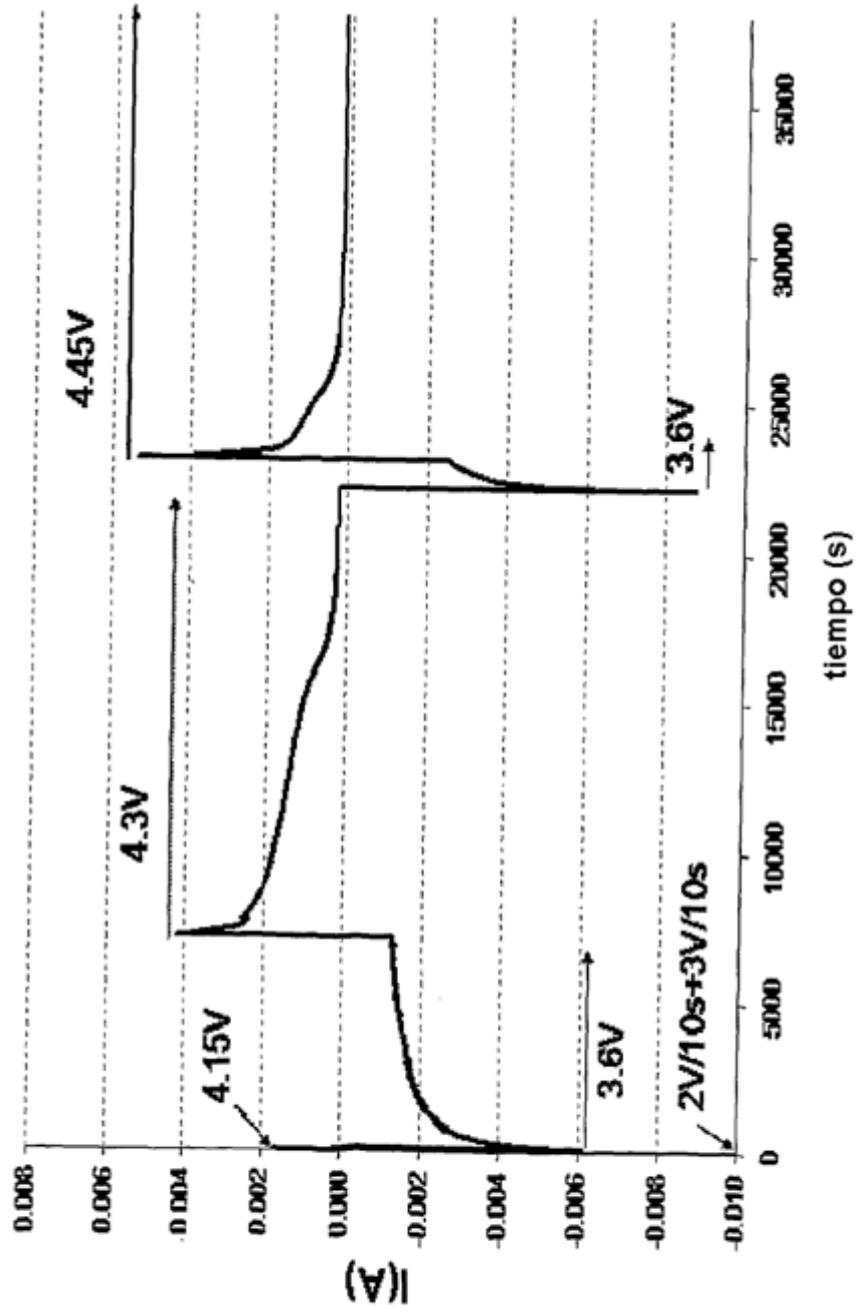


Fig 12

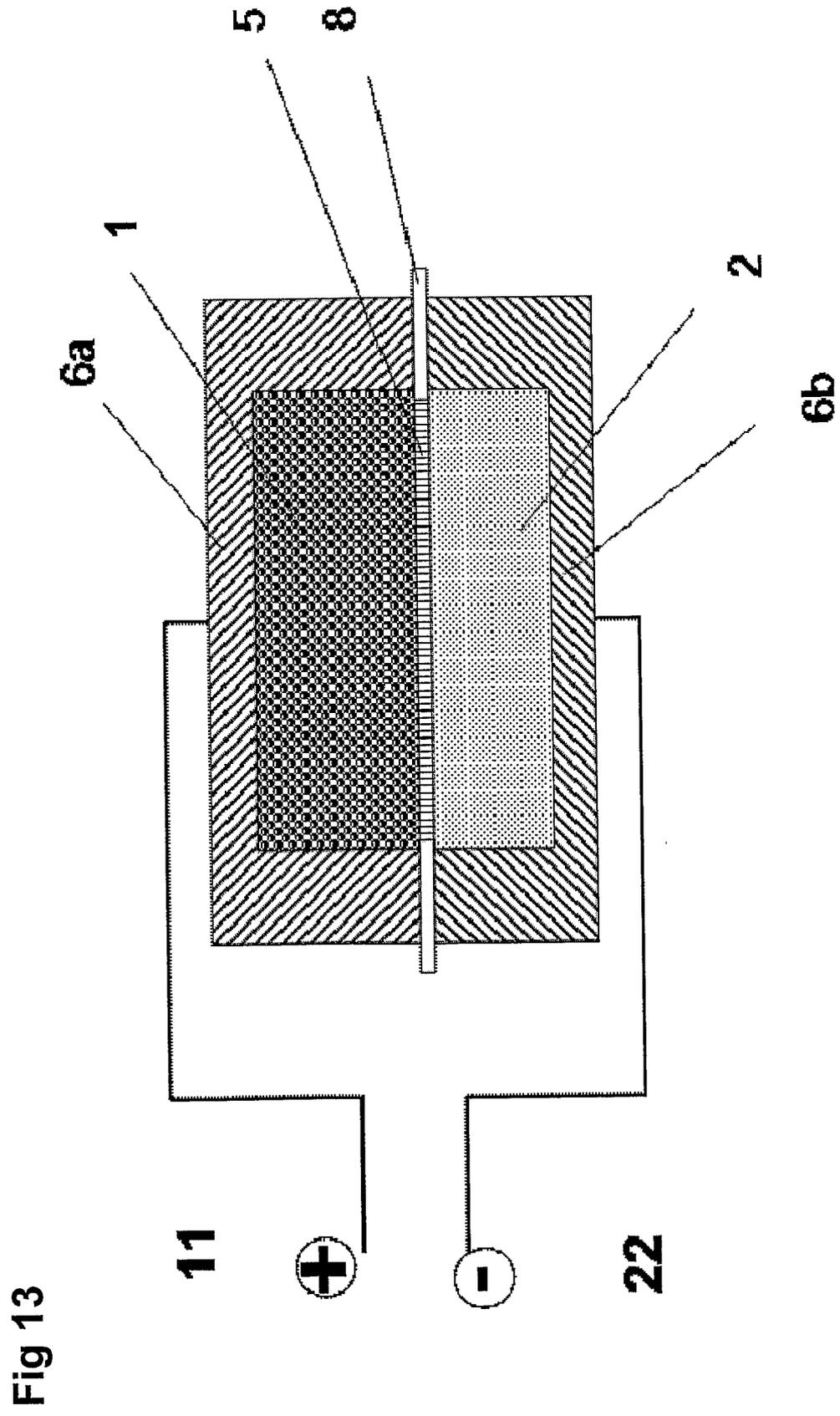


Fig 13

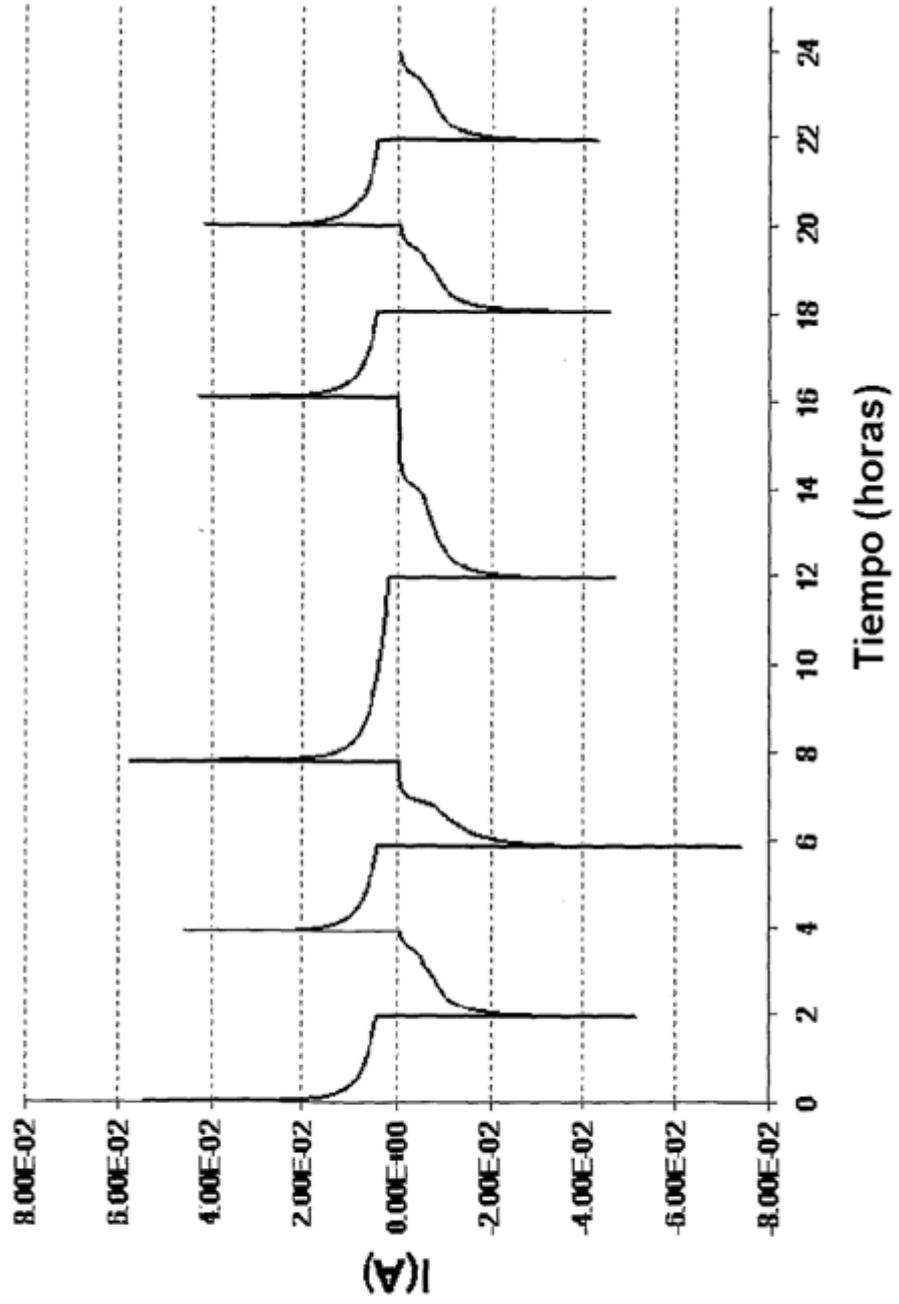


Fig 14.

Fig 15

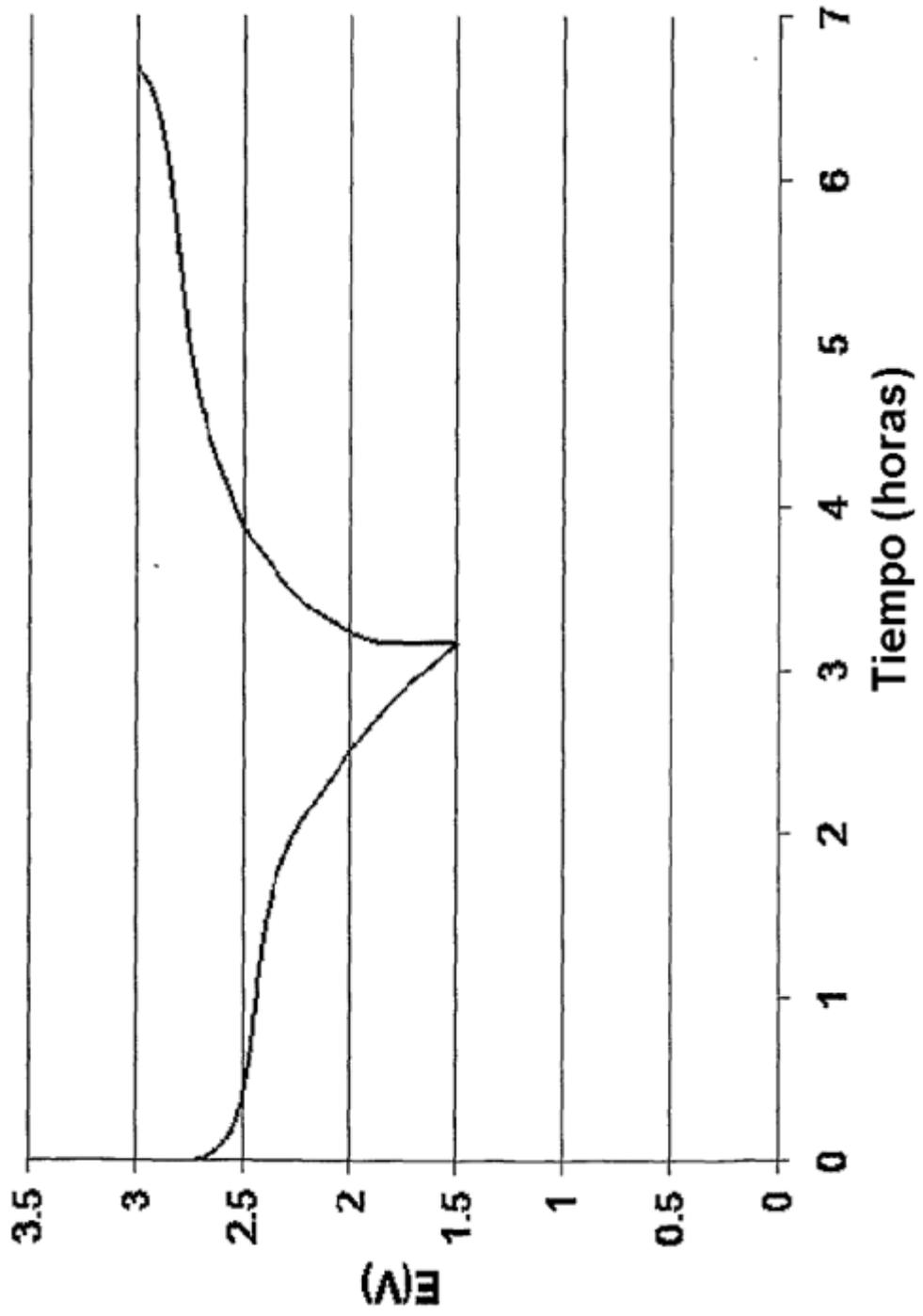


Fig 16

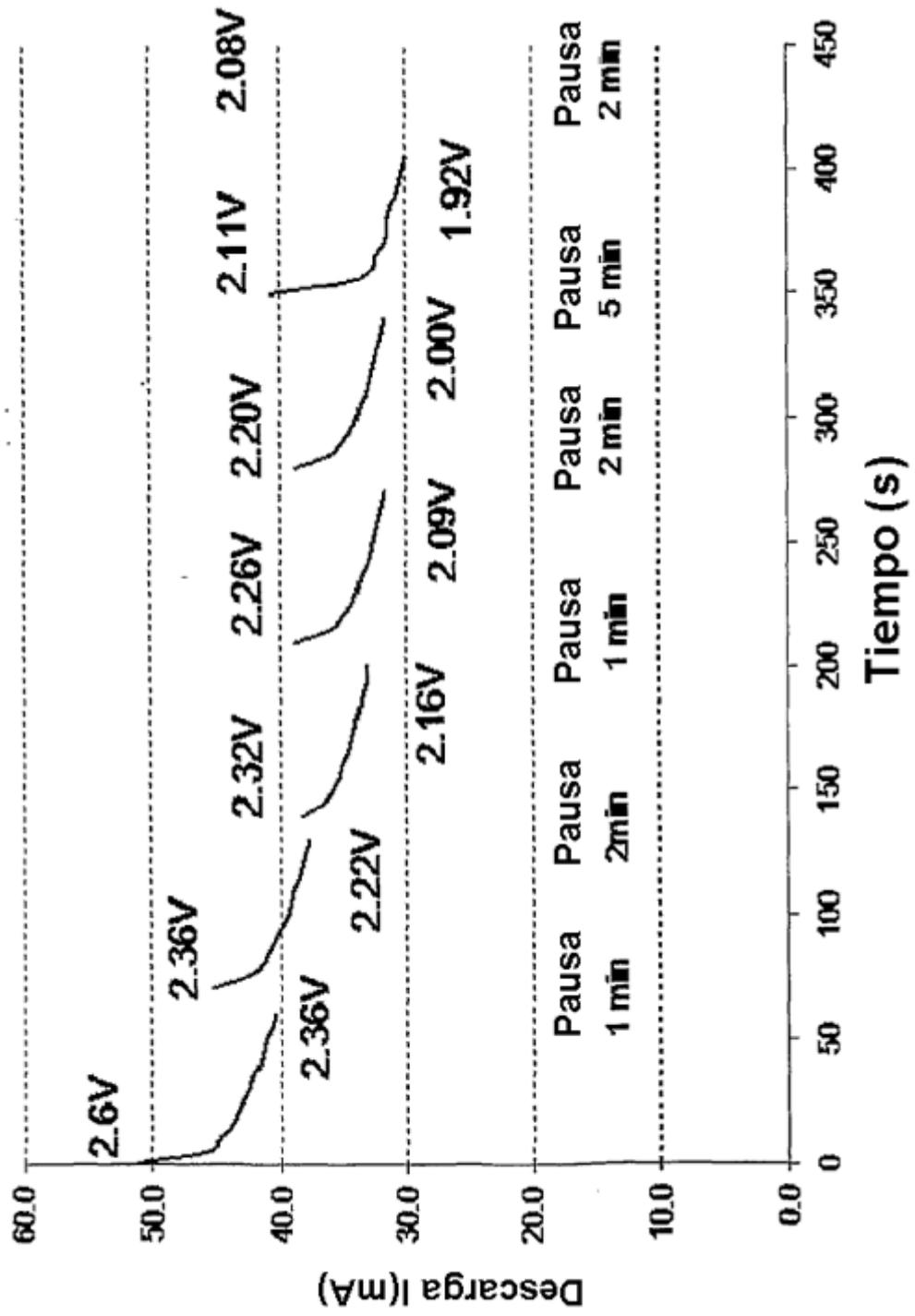


Fig 17

