



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 349 345**

51 Int. Cl.:
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/74 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07766073 .6**
96 Fecha de presentación : **18.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2022116**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.02.2009**

54 Título: **Electrodo textil y acumulador que contiene dicho electrodo.**

30 Prioridad: **24.05.2006 FR 06 04693**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.12.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.12.2010

73 Titular/es: **Électricité de France**
22-30 avenue de Wagram
75008 Paris, FR

72 Inventor/es: **Lascaud, Stephane y**
Vidal, Elodie

74 Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

ES 2 349 345 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

La invención se refiere a un nuevo electrodo a base de un textil de hilos y/o de fibras metálicas nanoestructuradas en superficie, así como a un semi-acumulador y a un acumulador que contiene dicho electrodo.

El extraordinario desarrollo del mercado de los aparatos electrónicos portátiles suscita como consecuencia un incremento cada vez más importante en el campo de las baterías recargables o acumuladores. Además del teléfono móvil que conoce un desarrollo extraordinario, las ventas de ordenadores portátiles, con una progresión de 20% por año, implican nuevas exigencias en cuanto a las prestaciones de sus sistemas de alimentación. A eso se añade asimismo la expansión del mercado de las cámaras de vídeo, de las cámaras de foto digitales, de los CD walkman, de las herramientas inalámbricas y de numerosos juguetes que requieren cada vez más frecuentemente unas baterías recargables. Por último, es probable que el siglo XXI observe un desarrollo considerable del vehículo eléctrico, de los vehículos híbridos y de los vehículos híbridos recargables en la red eléctrica, cuya emergencia resulta de la reglamentación internacional cada vez más severa en cuanto a las emisiones contaminantes y al efecto invernadero de los motores térmicos.

Las nuevas generaciones de aparatos electrónicos necesitan el desarrollo de acumuladores con autonomías aumentadas y que se presentan en forma al mismo tiempo delgada y flexible, compatible con la miniaturización de los objetos. Para el mercado de los vehículos eléctricos, híbridos e híbridos recargables en la red eléctrica, es importante disponer de acumuladores al mismo tiempo ligeros, compactos, seguros y con un precio muy competitivo para competir con soluciones de motorización convencional.

La terminología litio metal (o li metal) define generalmente la tecnología en la que el ánodo o electrodo negativo comprende metal, el electrolito contiene iones litio, y el cátodo o electrodo positivo comprende por lo menos un material que reacciona electroquímicamente de manera reversible con el litio. El material que reacciona electroquímicamente de manera reversible con el litio es, por ejemplo, un material de inserción, que contiene o no litio. El electrolito contiene generalmente iones litio, ya sea el electrolito líquido o un polímero cargado con sal de litio, se habla entonces en este caso generalmente de polímero seco.

La terminología litio ión (Li ion) define generalmente la tecnología en la que el cátodo comprende un material de inserción que comprende litio, el ánodo comprende por lo menos un material que reacciona electroquímicamente de manera reversible con el litio, y el electrolito contiene iones litio. El material que reacciona electroquímicamente de manera reversible con el litio es, por ejemplo, un material de inserción, que contiene o no litio, o carbono. El electrolito contiene generalmente unos iones litio, ya sea en forma líquida o en forma de polímero impregnado de líquido, se habla entonces en este último caso generalmente de electrolito plástico.

La tecnología litio metal y la tecnología litio ión son susceptibles de responder a las necesidades de los vehículos eléctricos, híbridos o híbridos recargables, pero siguen teniendo precios elevados debido a la naturaleza de los materiales utilizados, y a un nivel de seguridad insuficiente.

La densidad de energía másica de los acumuladores anteriores, expresada en Wh/kg de acumulador, sigue siendo una limitación importante de las baterías para su aplicación a los transportes eléctricos, por ejemplo en vehículos eléctricos, híbridos con autonomía eléctrica (recargables o no) o autobuses eléctricos. Las mejores baterías actuales de tipo litio-ión tienen una densidad de energía másica comprendida entre 100 y 120 Wh/kg con un coste todavía demasiado importante para una utilización a gran escala.

La solicitud de patente francesa FR 2 870 639 a nombre de la solicitante describe un electrodo para acumuladores litio-ión o litio-metal, caracterizado por la presencia, en la superficie del colector de electrones, de un revestimiento de materia electroquímicamente activa "nanoestructurada" que contiene unas nanopartículas constituidas por un compuesto, por ejemplo por un óxido, por metal o por metales que forman el colector de electrones. La estructura particular de la materia electroquímicamente activa permite mejorar las prestaciones en términos de potencia y de densidad de energía másica.

La densidad de energía másica de estas baterías es sin embargo limitada, entre otras cosas debido a la limitación de la capacidad másica de los electrodos.

La densidad de energía másica de estas baterías, expresada en Wh por kg de batería, es una función creciente de la

capacidad másica de los electrodos positivo y negativo, expresada en Ah por kg de electrodo. En otras palabras, un aumento de la capacidad másica del electrodo negativo conducirá a un aumento de la densidad de energía másica de la batería. La capacidad másica del electrodo negativo se puede escribir de la siguiente manera:

$$C_m = C_s \frac{S_{geo}}{m_-} \quad (1)$$

en la que

C_m es la capacidad másica del electrodo negativo (Ah/kg)

C_s es la capacidad de superficie del electrodo negativo (Ah/m²)

S_{geo} es la superficie geométrica del electrodo negativo (m²)

m_- es la masa del electrodo negativo (kg).

El término "superficie geométrica", tal como se utiliza en la presente solicitud para describir el electrodo textil, se refiere a las dimensiones a escala macroscópica del tejido metálico. Esta superficie geométrica es independiente de la estructura del textil, es decir, del número, de la forma y del tamaño de los hilos que lo constituyen o de la dimensión de las mallas del tejido. La superficie geométrica refleja por lo tanto únicamente el volumen del textil en el interior del acumulador.

La capacidad de superficie del electrodo negativo se puede expresar de la siguiente manera:

$$C_s = \frac{C_-}{S_{dev}} \cdot \frac{S_{dev}}{S_{geo}} \quad (2)$$

en la que

C_- es la capacidad del electrodo negativo (Ah)

S_{dev} es la superficie desarrollada del electrodo negativo (m²), y

S_{geo} es la superficie geométrica del electrodo negativo (m²).

El término "superficie desarrollada" designa en este caso la superficie del tejido metálico a escala microscópica, dicho de otra manera, la interfaz real entre los hilos metálicos (colector de electrones) y el medio cercano (antes de la formación de la capa de conversión) o la interfaz entre la capa de conversión formada en la superficie de los hilos metálicos y el entorno. Esta superficie se expresa en m².

El textil metálico se caracteriza asimismo por su "superficie específica", determinada mediante el método BET y que

corresponde a la relación entre la "superficie desarrollada" y la "superficie geométrica", expresada en m^2/m^2 .

La combinación de las ecuaciones (1) y (2) conduce a:

$$C_m = \frac{C_-}{S_{dev}} \cdot \frac{S_{dev}}{m_-} \quad (3)$$

El valor de la relación C_-/S_{dev} está relacionada con la naturaleza química y con el grosor de la capa de materia electroquímicamente activa presente en el electrodo. En efecto, se puede escribir como el producto de la capacidad por unidad de masa de materia activa (C_-/m_{ma}) y de la masa de materia activa por unidad de superficie desarrollada (m_{ma}/S_{dev}).

Dando como resultado:

$$C_m = \frac{C_-}{m_{ma}} \cdot \frac{m_{ma}}{S_{dev}} \cdot \frac{S_{dev}}{m_-}$$

La capacidad por unidad de masa de materia activa (C_-/m_{ma}) es proporcional al número de electrones utilizados en la ecuación de la reacción electroquímica que se desarrolla en el electrodo. Está fijada por la naturaleza química de la materia electroquímicamente activa.

La masa de materia activa por unidad de superficie desarrollada (m_{ma}/S_{dev}) corresponde al producto del grosor de la capa de materia electroquímicamente activa y de la densidad de la materia activa. Está así fijada por la naturaleza química de la materia activa y su procedimiento de fabricación que determina el grosor de la capa.

La solicitante ha encontrado un medio para aumentar la capacidad másica de un electrodo para acumuladores de tipo litio-ión o litio-metal, y por consiguiente la densidad de energía másica de estos acumuladores, configurando uno de los electrodos de dicho acumulador en forma de un textil a base de hilos y/o de fibras metálicas (colector de electrones) que comprende un revestimiento de materia electroquímicamente activa nanoestructurada tal como se ha descrito en la solicitud FR 2 870 639.

La elección de una estructura de tipo textil para uno de los electrodos de dicho acumulador litio-ión o litio-metal permite en efecto, para una naturaleza química y un grosor de capa de materia activa dada, aumentar considerablemente el área de la

interfaz colectora de electrones - materia electroquímicamente activa por unidad de masa de electrodo ($S_{\text{dev}}/m_{\text{L}}$).

La presente invención tiene por consiguiente por objeto un electrodo, para acumulador litio-ión o litio-metal, que comprende

- (a) un colector de electrones que contiene uno o varios metales de transición de los grupos 4 a 12 de la Clasificación Periódica de los Elementos, y
- (b) una materia electroquímicamente activa, presente en la superficie del colector de electrones en forma de una capa de conversión nanoestructurada que contiene nanopartículas o aglomerados de dichas nanopartículas, teniendo las nanopartículas un diámetro medio comprendido entre 1 y 1.000 nm, preferentemente entre 10 y 300 nm, conteniendo dicha materia electroquímicamente activa por lo menos un compuesto del metal de transición o de los metales de transición presentes en el colector de electrones,

caracterizado porque el electrodo es un textil formado por hilos y/o por fibras metálicas y porque presenta una superficie específica, expresada por unidad de superficie, comprendida entre 2 y 100 m²/m² de superficie geométrica de electrodo.

Tal como se explica en la solicitud de patente FR 2 870 639 de la que la presente invención es un perfeccionamiento, la capa nanoestructurada que contiene nanopartículas de por lo menos un compuesto de un metal de transición, presente en el colector de electrones, es una capa de conversión, es decir, una capa obtenida por transformación química o electroquímica de la superficie del metal del soporte. Las ventajas conocidas de dicha capa de conversión son en particular la buena adherencia al soporte del revestimiento de superficie formado y la gran facilidad con la que dicha capa puede ser fabricada mediante un simple tratamiento del metal de partida. A estas ventajas, conocidas en la técnica de los tratamientos de superficie de los metales, se añade una ventaja particular relacionada con la estructura fina textil del electrodo de la invención. En efecto, durante la formación de la materia electroquímicamente activa, es indispensable conservar la estructura textil del electrodo, es decir, no hacer desaparecer las aberturas o mallas del tejido por obturación. Ahora bien, la formación de una capa electroquímicamente activa mediante depósito de un revestimiento

sobre la estructura textil conlleva un riesgo importante de cierre de las aberturas (mallas) del textil que anularía las ventajas inherentes a dicha estructura textil. Este riesgo de obturación de las aberturas del textil es evidentemente aún más fuerte por cuanto que las aberturas son pequeñas. La preparación de la materia activa mediante formación de una capa de conversión limita el riesgo de obturación de las aberturas del textil debido a que ningún metal ni otro material se aporta del exterior, y las dimensiones microscópicas (diámetro y separación de los hilos) del electrodo (colector de electrón + materia activa) son así sustancialmente idénticas a las del textil de partida utilizado.

El textil de hilos metálicos utilizado para formar el electrodo según la invención puede ser un textil tejido, no tejido o tricotado. Se trata preferentemente de un textil tejido.

El textil metálico utilizado para formar el electrodo de la presente invención está preferentemente formado por hilos muy finos, relativamente poco separados entre sí. En efecto, cuanto más finos son los hilos y más importante es el número de hilos por unidad de superficie, más elevada es la superficie específica BET, tal como se ha definido anteriormente (superficie desarrollada por m^2 de superficie geométrica). La delgadez de los hilos puede sin embargo estar limitada por la aptitud al trefilado de los metales o aleaciones metálicas utilizados. Mientras que algunos metales y aleaciones, tales como el cobre, el aluminio, el bronce, el latón y ciertos aceros aleados con cromo y con níquel, se prestan bien al trefilado y pueden así ser obtenidos en forma de hilos muy finos, otros metales o aleaciones, tales como los aceros ordinarios, son más difíciles de trefilar y se pueden obtener sólo en forma de hilos relativamente más bastos, que tienen un diámetro equivalente del orden de algunos centenares de micrómetros.

De manera general, el diámetro equivalente de la sección de los hilos o de las fibras metálicas que forman el textil de partida o de los hilos del electrodo textil cubiertos por una capa de conversión de manera activa está comprendido entre 5 μm y 1 mm, preferentemente entre 10 μm y 100 μm y en particular entre 15 μm y 50 μm . Mediante la expresión "diámetro equivalente" se entiende el diámetro del círculo que presenta la misma superficie que la sección de los hilos.

El pequeño diámetro equivalente de los hilos que forman el electrodo de la presente invención permite ventajosamente

limitar la masa de éste, con vistas a su utilización en acumuladores. Así, el electrodo, según la invención, constituido por el colector de electrones cubierto por una capa de conversión, presenta ventajosamente una masa de superficie inferior a 1.000 g/m^2 de superficie geométrica, preferentemente comprendida entre 10 y 500 g/m^2 de superficie geométrica.

Tal como se ha explicado en la introducción, el principal objetivo de la presente invención es dar a conocer electrodos para acumuladores litio-ión o litio-metal que tienen una superficie activa máxima para un mínimo de masa de colector de electrones (reducción de los costes relacionados con la materia prima metálica) y para un mínimo de volumen (miniaturización de los acumuladores). Utilizando textiles metálicos tales como los descritos anteriormente, la solicitante ha conseguido preparar unos electrodos que presentan una superficie específica (expresada por unidad de superficie) comprendida entre 2 y $100 \text{ m}^2/\text{m}^2$, preferentemente entre 20 y $80 \text{ m}^2/\text{m}^2$ de superficie geométrica de electrodo, o una superficie desarrollada por unidad de masa de electrodo comprendida entre 10^{-3} y $5 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente entre 10^{-2} y $3 \text{ m}^2/\text{g}$ de electrodo.

El electrodo, según la presente invención, se distingue del dado a conocer y reivindicado en la solicitud FR 2 870 639 de la solicitante principalmente por su estructura textil. En lo referente a la composición química del colector de electrones y de la capa de conversión, las características técnicas del electrodo de la presente invención son similares a las dadas a conocer en el documento FR 2 870 639, con la diferencia de que es necesario seleccionar entre los metales y las aleaciones metálicas dadas a conocer en este documento los que tienen una aptitud para el trefilado y para el tejido apropiada.

En un modo de realización preferido de la invención, dicho metal o metales de transición del colector de electrones se seleccionan entre el grupo constituido por el níquel, el cobalto, el manganeso, el cobre, el cromo y el hierro, preferentemente entre el hierro y el cromo.

Durante la formación de la capa de conversión que forma la materia activa del electrodo, según la invención, estos metales se convierten mediante un tratamiento apropiado, descrito con mayor detalle a continuación, en un compuesto de dicho o de dichos metales de transición. Este compuesto es preferentemente un

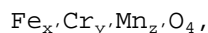
compuesto mineral y se selecciona ventajosamente entre los calcogenuros y los halogenuros, preferentemente entre los calcogenuros (oxígeno, azufre, selenio y telurio), y de manera particularmente preferida el compuesto metálico presente en la capa de conversión es un óxido metálico.

En un modo de realización particularmente preferente de la invención, el compuesto del metal de transición es un compuesto de fórmula



en la que $1 \leq x \leq 3$, y $1 \leq y \leq 5$, preferentemente $1 \leq y \leq 4$, y M es por lo menos un metal de transición. Este compuesto se selecciona preferentemente entre el grupo constituido por las estructuras espinelas AB_2O_4 , en la que A es por lo menos un metal de transición seleccionado entre el grupo constituido por Fe, Mn, Cr, Ni, Co y Cu, y B es por lo menos un metal seleccionado entre el grupo constituido por Fe, Cr y Mn, y/o entre el grupo constituido por los sesquióxidos M'_2O_3 , en el que M' es por lo menos un metal de transición seleccionado entre el grupo constituido por Fe, Mn, Cr, Ni, Co y Cu.

El compuesto de metal de transición es en particular un Cr_2O_3 o un compuesto que responde a la fórmula



en la que: $0 \leq x' \leq 1$, $0 \leq z' \leq 1$, y $x' + y' + z' = 3$.

Preferentemente, la valencia de M es igual a 2 ó 3, en particular igual a 3. Los compuestos de fórmula $Fe_x'Cr_y'Mn_z'O_4$ reúnen por ejemplo los compuestos de fórmula $Fe_x'Cr_{1-x'}Cr_2O_4$ en la que x' tiene el valor indicado anteriormente.

Tal como se ha indicado anteriormente, la capa de conversión del electrodo textil de la presente invención es una capa "nanoestructurada" que contiene unas nanopartículas que tienen un diámetro medio comprendido entre 1 y 1.000 nm, preferentemente entre 10 y 300 nm. Dicha capa nanoestructurada se distingue por una estructura rugosa y porosa, y contiene por lo menos 50% en peso, preferentemente por lo menos 70% en peso de nanopartículas.

En la capa de conversión del electrodo textil, las nanopartículas están preferentemente agrupadas y aglomeradas entre sí, teniendo los aglomerados preferentemente un tamaño medio comprendido entre 1 y 10.000 nm, en particular entre 10 y 3.000 nm. La estructura porosa a base de aglomerados de nanopartículas se

puede poner en evidencia por ejemplo mediante microscopía electrónica de barrido.

La capa de conversión (materia electroquímicamente activa) recubre preferentemente de manera total la superficie del colector de electrones y tiene preferentemente un grosor comprendido entre 30 nm y 15000 nm, en particular entre 30 nm y 12.000 nm.

Según un modo de realización particularmente interesante, el colector de electrones es un tejido formado por una aleación que contiene cromo, por ejemplo una aleación de hierro y de cromo. Preferentemente, el colector de electrones es de acero inoxidable.

Los tejidos metálicos a base de metales de transición susceptible de ser utilizados, después de la formación de una capa de conversión nanoestructurada tal como se ha descrito anteriormente, como electrodo de un acumulador litio-ión o litio-metal son conocidos en la técnica y están disponibles en el mercado por ejemplo con las denominaciones siguientes: malla cuadrada lisa, malla cuadrada cruzada, reps de trama lisa, reps de trama cruzada, reps de urdimbre lisa, reps de urdimbre cruzada.

La formación de la capa de conversión nanoestructurada se describe en la solicitud FR 2 870 639. El tratamiento utilizado en este documento puede ser aplicado sin más precauciones o modificaciones a los textiles metálicos descritos anteriormente. Dicho tratamiento de conversión es, por ejemplo, un tratamiento térmico a alta temperatura bajo una atmósfera reductora, neutra u oxidante. Estos tratamientos son tratamientos conocidos por el experto en la materia y se utilizan frecuentemente.

Se puede tratar, por ejemplo, de un tratamiento bajo hidrógeno a una temperatura comprendida entre 500 y 1.000°C, preferentemente entre 600 y 800°C, por ejemplo a una temperatura cercana a 700°C, durante un tiempo comprendido entre 1h y 16h.

Se puede tratar asimismo de un tratamiento térmico bajo aire a una temperatura comprendida por ejemplo entre 600 y 1.200°C, preferentemente entre 800 y 1.150°C, por ejemplo a una temperatura cercana a 1.000°C, durante un tiempo comprendido entre 1 min. y 16h.

La capa de conversión formada al final del tratamiento térmico oxidante o reductor no presenta generalmente la estructura nanoestructurada definitiva buscada del electrodo textil de la

invención. La nanoestructuración final del electrodo, es decir, la formación de nanopartículas, se produce sólo durante la primera descarga del acumulador. Evidentemente, se puede someter el electrodo textil a dicha descarga antes de incorporarlo en un acumulador de litio. Esta primera descarga se puede llevar a cabo por ejemplo mediante reducción del electrodo textil con respecto a un electrodo de litio en un electrolito orgánico cargado con sal de litio, a una densidad de corriente reducida ($0,05$ a $0,5 \text{ mA/cm}^2$ de superficie geométrica de electrodo) hasta un potencial de 20 mV con respecto al litio, y después oxidación de dicho electrodo textil a una densidad de corriente reducida ($0,05$ a $0,5 \text{ mA/cm}^2$ de superficie geométrica de electrodo) hasta un potencial de 3.000 mV con respecto al litio.

La presente invención tiene además por objeto un semi-acumulador electroquímico y un acumulador electroquímico que contiene un electrodo textil tal como se ha descrito anteriormente.

Un semi-acumulador electroquímico, según la invención, comprende un electrodo textil con una capa de conversión nanoestructurada, tal como se ha descrito anteriormente, siendo dicho electrodo recubierto en toda su superficie por un revestimiento que asegura la función de separador de electrodos de batería. Este revestimiento está destinado a separar eléctricamente los dos electrodos del acumulador. Este separador debe además poder ser impregnado con un electrolito líquido que comprende por lo menos una sal de litio y tiene así preferentemente una estructura porosa o una estructura de tipo polímero susceptible de ser hinchada por el electrolito. Con el fin de conservar las ventajas que se desprenden directamente de la estructura textil del electrodo de la presente invención, es decir, una superficie específica elevada que se traduce por una capacidad másica y una densidad de energía másica importantes, es esencial efectuar el depósito del separador de manera que esta estructura textil sea siempre aparente en el semi-acumulador. Dicho de otra manera, el depósito del separador no debe obturar las aberturas o mallas del textil metálico que forman el electrodo, pero debe preservar preferentemente por lo menos 50% , en particular por lo menos 70% , e idealmente la totalidad de las aberturas del textil metálico de partida. La obturación o la preservación de estas aberturas dependen entre otros del grosor del separador depositado. Éste debe tener un grosor suficientemente bajo para que por lo menos una

parte de las aberturas del electrodo textil no sean cerradas por dicho separador.

A pesar de que el depósito de dicho separador pueda realizarse mediante diferentes métodos apropiados, tales como la inmersión, la pulverización o el depósito químico en fase vapor, el depósito de este revestimiento se lleva a cabo preferentemente por vía electroquímica y en particular según una técnica conocida con el nombre de cataforesis. Esta técnica en la que la estructura metálica o el hilo a revestir está introducida, como cátodo, en una disolución acuosa que contiene los componentes de base del revestimiento a depositar, permite en efecto un depósito extremadamente delgado, regular y continuo, que cubre la totalidad de la superficie de una estructura, incluso de geometría muy compleja. Para poder migrar hacia el cátodo, es decir, hacia la estructura o el hilo a revestir, el componente a depositar debe tener una carga positiva. Se conoce por ejemplo utilizar monómeros catiónicos que, después del depósito sobre el cátodo y de la polimerización, forman un revestimiento polimérico insoluble.

En un modo de realización preferente del semi-acumulador de la presente invención, el separador se deposita mediante cataforesis a partir de una disolución acuosa que contiene dichos monómeros catiónicos, preferentemente monómeros catiónicos que comprenden funciones amina cuaternaria.

En un modo de realización preferido del semi-acumulador de la presente invención, el separador se deposita mediante cataforesis, a partir de dicha disolución acuosa, sobre el electrodo textil con una capa de conversión nanoestructurada, tal como se ha descrito anteriormente. Se puede sin embargo prever asimismo un modo de realización en el que el separador está depositado mediante cataforesis, a partir de dicha disolución acuosa, sobre los hilos o las fibras metálicas que presentan una capa de conversión nanoestructurada, tales como se han descrito anteriormente, antes de que éstos sean ensamblados por ejemplo mediante una técnica de tejido o de tricotado para realizar una estructura textil.

El semi-acumulador descrito anteriormente, formado por el electrodo textil revestido con un separador, puede ser incorporado en un acumulador electroquímico, objeto de la presente invención, que comprende, además de dicho semi-acumulador, un electrolito líquido que impregna el separador del semi-acumulador,

y un electrodo de polaridad opuesta a la del semi-acumulador, recubriendo de forma preferida totalmente la superficie del separador impregnado por el electrolito.

En un modo de realización preferido de la presente invención, el acumulador es un acumulador de litio-ión, que comprende

- (i) un semi-acumulador tal como se ha descrito anteriormente, que comprende un ánodo con un separador,
- (ii) un electrolito líquido que contiene una sal de litio, que impregna el separador del semi-acumulador,
- (iii) como cátodo, una mezcla que comprende un material de inserción a los iones litio, un ligante polímero y un vehículo electrónico secundario, que recubre la superficie del separador impregnado por el electrolito, y
- (iv) un colector de corriente del cátodo, por ejemplo en aluminio.

Los electrolitos líquidos que comprenden una sal de litio, que se pueden utilizar en los acumuladores litio-ión, son conocidos por el experto en la materia. Se pueden citar a título de ejemplo sales de litio 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 selecciona entre el grupo constituido por LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , LiPF_6 , y LiBF_4 .

En general, dicha sal está disuelta en un disolvente orgánico anhidro, constituido generalmente por mezclas en proporciones variables de carbonato de propileno, de carbonato de dimetilo y de carbonato de etileno. Así, dicho electrolito comprende generalmente, tal como es conocido por el experto en la materia, por lo menos un carbonato cíclico o acíclico, preferentemente cíclico. Por ejemplo, dicho electrolito es un LP30, compuesto comercial de la compañía Merck que comprende EC (carbonato de etileno), un DMC (carbonato de dimetilo), y sal de LiPF_6 , siendo la disolución 1 molar en sal y 50%/50% por peso en disolvente.

El cátodo del acumulador de litio-ión comprende por ejemplo, de manera conocida, por lo menos un material de inserción a los iones litio, tal como LiCoO_2 , LiFePO_4 , $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ o LiMn_2O_4 o un compuesto de tipo LiMX_2 en el que M es un metal de transición y X representa un átomo de halógeno.

Al contrario de lo que se ha explicado anteriormente para el depósito del separador sobre el electrodo textil, no es esencial que dicha estructura textil del electrodo sea siempre aparente después del depósito del material que forma el electrodo de carga opuesta, en particular el cátodo del acumulador litio-ión. Dicho de otra manera, el material que forma el electrodo de polaridad opuesta a la del electrodo textil cubre preferentemente por lo menos una parte de las aberturas o mallas del semi-acumulador, apareciendo entonces el acumulador en forma de una hoja continua o de un ensamblaje de hojas, conteniendo cada hoja la estructura textil descrita anteriormente.

En un modo de realización particular del acumulador de la presente invención, el acumulador comprende una estructura textil que asegura no sólo las funciones de electrodo y de separador, es decir, de semi-acumulador, sino también la función de colector de corriente para el electrodo de polaridad opuesta. La función de semi-acumulador está entonces asegurada, por ejemplo, por los hilos de urdimbre de la estructura textil y la del colector de corriente para el electrodo de polaridad opuesta por los hilos de trama, o a la inversa. Los hilos de urdimbre son en este caso hilos metálicos constituidos por uno o varios metales de transición de los grupos 4 a 12 de la Clasificación Periódica de los Elementos con una capa de conversión nanoestructurada y revestidos con una capa de separador, tales como se han descrito anteriormente. Los hilos de trama son hilos metálicos que pueden actuar como colector de corriente para el electrodo positivo, por ejemplo en aluminio.

La invención tiene además por objeto el uso de un acumulador, tal como se ha descrito anteriormente, como batería para vehículos híbridos (recargables o no), vehículos eléctricos, equipos portátiles y aplicaciones estacionarias.

La invención tiene por último por objeto un supercondensador que comprende un electrodo textil, según la presente invención.

La figura 1 representa un esquema de un semi-acumulador según la invención, en vista superior (Fig. 1A), y en sección (Fig. 1B) según la línea AA' de la figura 1A. Dicho semi-acumulador -200- comprende un colector de electrones -100-, típicamente en forma de tejido visto por el lateral en la figura 1A, en cuya superficie se ha formado una capa -101- de materia activa. Esta capa de materia activa ha sido realizada mediante tratamiento térmico, por ejemplo

bajo aire a alta temperatura, del colector -100-. El colector -100- es típicamente de acero inoxidable. El cromo (Cr), el hierro (Fe) y el manganeso (Mn), que constituyen el colector -100-, han reaccionado con el oxígeno (O_2) del aire para formar unos óxidos principalmente a base de cromo en forma de nanopartículas. No se ha añadido ninguna materia exterior, tal como un conductor electrónico secundario como negro de carbón, un ligante u otro metal. En este colector -100- y su capa de conversión nanoestructurada -101- se ha depositado, típicamente mediante un procedimiento de cataforesis, una capa de separador -102- en forma de película delgada que recubre totalmente la superficie de los hilos del tejido metálico con su capa de conversión. Este revestimiento -102- ha sido depositado de manera que no obture las aberturas -103- del tejido que se pueden observar en la figura 1A. Este separador presenta la particularidad de poder ser impregnado por un electrolito líquido para batería litio-ión.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo que comprende

- (a) un colector de electrones que contiene uno o varios metales de transición de los grupos 4 a 12 de la Clasificación Periódica de los Elementos, y
- (b) una materia electroquímicamente activa, presente en la superficie del colector de electrones en forma de una capa de conversión nanoestructurada que contiene nanopartículas o aglomerados de dichas nanopartículas, teniendo las nanopartículas un diámetro medio comprendido entre 1 y 1.000 nm, preferentemente entre 10 y 300 nm, conteniendo dicha materia electroquímicamente activa por lo menos un compuesto del metal de transición o metales de transición presente(s) en el colector de electrones,

caracterizado porque el electrodo es un textil formado por hilos y/o por fibras metálicas, y porque presenta una superficie específica, expresada por unidad de superficie, comprendida entre 2 y 100 m²/m² de superficie geométrica de electrodo.

2. Electrodo, según la reivindicación 1, caracterizado porque el textil de hilos metálicos es un textil tejido, no tejido o tricotado, preferentemente un textil tejido.

3. Electrodo, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el diámetro equivalente de la sección de los hilos o fibras del electrodo textil cubiertos con una capa de conversión de materia activa está comprendido entre 5 µm y 1 mm, preferentemente entre 10 µm y 100 µm y en particular entre 15 µm y 50 µm.

4. Electrodo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque presenta una masa de superficie inferior a 1000 g/m² de superficie geométrica, preferentemente comprendida entre 10 y 500 g/m² de superficie geométrica.

5. Electrodo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque presenta una superficie específica, expresada por unidad de superficie, comprendida entre 20 y 80 m²/m² de superficie geométrica de electrodo.

6. Electrodo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque presenta una superficie desarrollada por unidad de masa de electrodo, comprendida entre 10^{-3} y $5 \text{ m}^2/\text{g}$ de electrodo.

7. Electrodo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho metal o metales de transición del colector de electrones se selecciona(n) entre el grupo constituido por níquel, cobalto, manganeso, cobre, cromo e hierro, preferentemente entre el hierro y el cromo.

8. Electrodo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto o compuestos de metal de transición se seleccionan entre los calcogenuros y los halogenuros, preferentemente entre los calcogenuros.

9. Electrodo, según la reivindicación 8, caracterizado porque el compuesto o compuestos de metal de transición se seleccionan entre los óxidos.

10. Electrodo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la materia electroquímicamente activa recubre totalmente la superficie del colector de electrones en forma de una capa de conversión que tiene un grosor comprendido entre 30 nm y 15.000 nm, preferentemente entre 30 nm y 12.000 nm.

11. Electrodo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el colector de electrones es de acero inoxidable.

12. Semi-acumulador electroquímico que comprende un electrodo textil, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, recubierto, en toda su superficie, con un separador, teniendo dicho separador un grosor suficientemente bajo para que por lo menos 50% de las aberturas del electrodo textil no estén cerradas por dicho separador.

13. Semi-acumulador electroquímico, según la reivindicación 12, caracterizado porque el separador comprende un polímero catiónico, preferentemente un polímero que comprende unas funciones amina cuaternaria.

14. Acumulador electroquímico que comprende

- (i) un semi-acumulador, según la reivindicación 12 ó 13,
- (ii) un electrolito líquido que impregna el separador del semi-acumulador, y

(iii) un electrodo de polaridad opuesta a la del semi-acumulador, que recubre totalmente la superficie del separador impregnado por el electrolito.

15. Acumulador de litio-ión, según la reivindicación 14, que comprende

(i) un semi-acumulador, según la reivindicación 12 ó 13, que comprende un ánodo con un separador,

(ii) un electrolito líquido que contiene una sal de litio, que impregna el separador del semi-acumulador,

(iii) como cátodo, una mezcla que comprende un material de inserción a los iones litio, un ligante polimérico y un conductor electrónico secundario, que recubre la superficie del separador impregnado por el electrolito, y

(iv) un colector de corriente del cátodo, por ejemplo en aluminio.

16. Supercondensador que comprende un electrodo, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

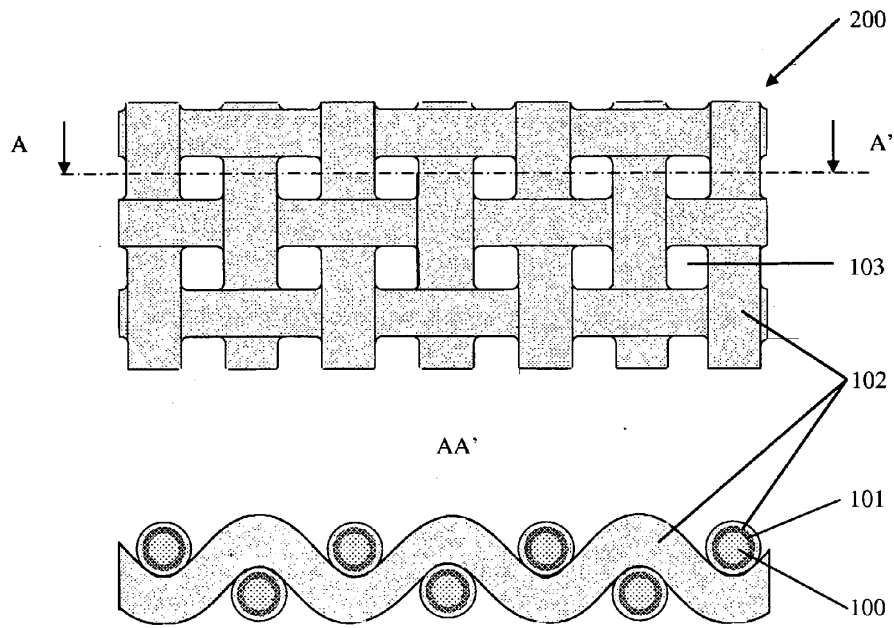


FIG.1A.

FIG.1B.

FIG.1.