

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 393**

51 Int. Cl.:
H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07301532 .3**
96 Fecha de presentación: **09.11.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1939957**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.07.2008**

54 Título: **Junta de estanqueidad para batería de litio, procedimiento de fabricación y utilización de la misma en una batería de litio y batería de litio en la que se pone en práctica dicha junta**

30 Prioridad:
21.11.2006 FR 0655015

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.04.2012

73 Titular/es:
**Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:
**Jouanneau-Si-Lardi, Séverine;
Mourzagh, Djamel;
Jost, Pierre;
Rouault, Hélène;
Lachau-Durand, Antoine y
Nicolas, Olivier**

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 379 393 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

Junta de estanqueidad para batería de litio, procedimiento de fabricación y utilización de la misma en una batería de litio y batería de litio en la que se pone en práctica dicha junta

Ámbito técnico

5 La presente invención se refiere a baterías de litio de potencial elevado y más en particular al aislamiento eléctrico estanco de dichas baterías.

Se propone una junta vidrio-metal en la que se asocia un vidrio de tipo TA23 con un peón metálico realizado en forma de platino iridiado macizo en un cuerpo realizado con ventaja en acero inoxidable SS304L, que asegura una estanqueidad notable.

10 Estado de la técnica anterior

Los acumuladores o baterías de litio se están utilizando cada vez más como fuente autónomas de energía, en particular en los equipos portátiles, en los que tienden a reemplazar progresivamente a los acumuladores níquel-cadmio (NiCd) y níquel-hidruro metálico (NiMH).

15 Esta evolución deriva del hecho de que las prestaciones de los acumuladores de litio, en términos de densidad de energía (Wh/kg o Wh/l), son muy superiores a las de las dos versiones citadas previamente. En el ámbito médico, ciertos equipos, eventualmente implantables, se van a dotar a partir de ahora de acumuladores de litio.

En el ámbito particular de los implantes hay que añadir requisitos suplementarios, entre los cuales está una mayor vida útil (10 años) y sobre todo la perfecta estanqueidad del sistema completo a lo largo de su vida útil, todo ello asociado al interés por la miniaturización.

20 La estanqueidad perfecta de dicho sistema se realiza actualmente con una junta vidrio-metal, que consta de un cuerpo 3, un vidrio 1 y un peón metálico 2, tal como se ilustra en la figura 1. Esta junta permite asegurar el aislamiento de las dos polaridades de la batería, una fijada en la caja y la otra fijada en el peón metálico.

25 En términos de envidriado, teóricamente tiene que existir compatibilidad entre el vidrio y el peón a envidriar. Esta compatibilidad se realiza cuando los coeficientes de dilatación térmica respectivos son parecidos (inferiores a $\pm 2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$).

Según que el coeficiente de dilatación térmica del vidrio sea superior, inferior o casi igual al del elemento metálico, la unión resultante estará sometida a compresión, a tensión o estará equilibrada, respectivamente.

30 Además, el vidrio deberá ser compatible con el medio, con el que está en contacto. En el caso presente, deberá ser insensible en particular al ataque de las sustancias contenidas en la batería de litio, a saber: el electrolito corrosivo (mezcla orgánica de EC (carbonato de etileno), PC (carbonato de propileno), DMC (carbonato de dimetilo), etc., asociado a una sal de litio, en particular LiPF_6 , y el litio. Los vidrios empleados habitualmente para esta aplicación son el TA23 o el Cabal 12.

El peón metálico tiene que ser también estable, tanto química como electroquímicamente. Lo mismo se aplica para el cuerpo metálico.

35 Durante el proceso, el conjunto de preforma de vidrio/peón se somete por lo general a una temperatura dada, alrededor de 1.000°C , para fundir la preforma y modificar la viscosidad del vidrio, de de manera que fluya y, una vez enfriado, forme el elemento de vidrio solidario con el peón metálico y el anillo de soporte (figura 1).

40 Con el fin de aumentar la densidad de energía alojada dentro del elemento de batería litio sin incrementar sus dimensiones, una solución consiste en utilizar un material de electrodo positivo de potencial de inserción/desinserción más alto ($> 3,9 \text{ V/Li}^+/\text{Li}$) con respecto a los empleados habitualmente en las aplicaciones implantables (alrededor de $3 \text{ V/Li}^+/\text{Li}$).

45 Esta condición implica una nueva exigencia en términos de estabilidad a un potencial elevado. En efecto, el metal utilizado no debe oxidarse a dicho potencial, ya que podría acarrear un aumento de compuestos iónicos indeseables en el interior de la batería. Por lo demás, esto podría tener su incidencia en la estanqueidad de la junta a lo largo de una vida útil prolongada.

50 En el documento WO 03/041191 se proponer realizar un revestimiento ("coating") mecánico de platino sobre un peón compatible con el Cabal 12 en términos de coeficiente de dilatación (por ejemplo SS446), formando de este modo el núcleo del elemento peón metálico. De todas maneras, el peón, aunque esté dotado de tal "revestimiento" de platino, puede continuar siendo sensible a los potenciales elevados, sobre todo si el revestimiento sufre desgaste a lo largo del tiempo.

55 En el documento US 5 821 011 se describe una modificación de la composición del vidrio Cabal 12, con el fin de variar el coeficiente de dilatación del vidrio. La finalidad es obtener condiciones ideales de vidriado, a saber, coeficientes de dilatación térmica próximos ($< \pm 2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) y de este modo poder proceder al vidriado por ejemplo con platino iridiado. Los Cabal 12 modificados de coeficientes de expansión térmica comprendidos entre $6,8$ y $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ pueden asociarse con el niobio o con el tántalo macizos, con un revestimiento eventual de titanio. Los Cabal 12

modificados de coeficientes de expansión comprendidos entre 8 y $9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ pueden asociarse con el platino, con el platino iridiado o con el titanio.

En el documento US 6 759 163 B se describe una junta vidrio-metal realizada con elementos de coeficientes de expansión térmica (CET) poco habituales:

- 5 - el CET del vidrio es mucho más bajo (está comprendido entre $6,3-6,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) que el CET del peón (comprendido entre $9,4-11,7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$);
- el CET del cuerpo es similar o mayor (comprendido entre $9,5-19 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) que el del peón.

10 El problema técnico que se pretende resolver con la presente invención consiste, pues, en proporcionar nuevas formulaciones de junta vidrio-metal, que posean una estanqueidad mejorada, sobre todo en el contexto de las baterías de litio de potencial elevado.

Objeto de la invención

Por lo tanto, en un primer aspecto, la invención se refiere a una junta vidrio-metal que se caracteriza porque:

- el vidrio es del tipo TA23; y
- el peón se realiza en platino iridiado (90/10) macizo.

15 En lo referente al peón metálico que constituye el polo positivo, se propone según la invención el uso de platino iridiado macizo, formado por una aleación 90/10 en peso de platino e iridio, que presenta un coeficiente CET igual a $8,7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Este material es perfectamente inerte desde el punto de vista químico y electroquímico. Según la invención, el peón de la junta está formado exclusivamente por este material.

20 El TA23 (laboratorio Sandia) tiene un coeficiente de expansión térmica de $6,3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, se ha demostrado previamente que es resistente al medio electrolítico orgánico (tipo EC, PC, DMC) asociado a una sal de litio del tipo LiPF_6 , que por tanto contiene potencialmente ácido fluorhídrico HF, muy corrosivo, empleado en ciertas baterías de Li-ion.

Tal asociación no era, pues, evidente "a priori", habida cuenta de la incompatibilidad de coeficientes de expansión térmica entre el vidrio y el peón metálico y atendiendo las recomendaciones de la técnica anterior.

25 Además, los coeficientes de expansión térmica de los dos peones propuestos quedan fuera de las gamas "ideales" de vidriado y de los dominios de compatibilidad definidos en el documento US 6 759 163 B (CET más débil o por el contrario mucho más elevado).

Una junta vidrio-metal según la invención integra de modo ventajoso un cuerpo (que forma el polo negativo) realizado en acero inoxidable SS304L (CET $19 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), que posee además la ventaja de ser perfectamente estable en el contexto de una batería de litio de altas prestaciones.

30 Una junta vidrio-metal según la invención posee cualidades notables:

- buena resistencia eléctrica;
- gran estabilidad a la corrosión;
- estanqueidad inferior o igual a 10^{-8} mbares.l¹.

35 Estas cualidades permiten abordar su utilización como aislamiento eléctrico estanco en acumuladores de litio de potencial elevado ($\geq 3,85$ V), sobre todo para implantes médicos.

La invención se refiere de modo más especial a baterías que contienen un electrolito o conductor iónico formado por una sal, cuyo catión es por lo menos en parte el ion litio (LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiCH_3SO_3 , ...) en un disolvente aprótico (por ejemplo carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de metiletilo).

40 De modo todavía más ventajoso, la batería está formada por dos electrodos de materiales de inserción/desinserción de litio, separados por un separador embebido de electrolito.

El material del electrodo positivo se elige con preferencia entre el grupo de los óxidos laminares de tipo LiMO_2 , en el que M es una combinación de metales formada por lo menos por un metal de transición, y el material de electrodo negativo se elige con preferencia entre el grupo formado por el grafito, el litio o el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

45 Según otro aspecto, la invención se refiere además a un procedimiento de fabricación de una junta vidrio-metal descrita previamente. Se confirma que este procedimiento es muy simple.

Consta de los pasos esenciales siguientes:

- ensamblado de la perla de vidrio de tipo TA23 con un cuerpo realizado con ventaja en acero inoxidable SS304L y un peón de platino iridiado (90/10) macizo; en la práctica, este paso se realiza en un utillaje de grafito;
- 50 - calentamiento a temperatura elevada, de modo ventajoso superior a 1.000°C , en atmósfera reductora. Esta atmósfera puede obtenerse con la presencia de una mezcla de nitrógeno e hidrógeno.

ES 2 379 393 T3

Antes del ensamblado, se recomienda limpiar las piezas elementales para eliminar cualquier traza de contaminación (partículas, residuos de aceite de mecanizado...).

Después de este procedimiento se envían eventualmente las juntas a un tratamiento de superficie, para eliminar la presencia de óxido de la superficie del cuerpo de acero inoxidable.

- 5 Finalmente se controla la hermeticidad de las juntas, su aislamiento eléctrico y también el aspecto visual de la perla de vidrio.

REIVINDICACIONES

1. Junta de vidrio-metal formada por vidrio (1), un peón metálico (2) y un cuerpo (3), caracterizada porque:
- el peón (2) es de platino iridiado (90/10 en peso) macizo, que tiene un CET de $8,7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$;
 - el vidrio (1) es del tipo TA23 de CET $6,3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.
- 5 2. Junta de vidrio-metal según la reivindicación 1, caracterizada porque el cuerpo (3) se realiza en un acero inoxidable SS304L.
3. Junta de vidrio-metal según una de las reivindicaciones 1 - 2, caracterizada porque presenta una estanqueidad inferior o igual a 10^{-8} mbares.l¹.
- 10 4. Procedimiento de fabricación de una junta de vidrio-metal según una de las reivindicaciones de 1 a 3, que consta de los pasos siguientes:
- ensamblado de la perla de vidrio de tipo TA23 con un cuerpo realizado con ventaja en acero inoxidable SS304L y un peón de platino iridiado (90/10) macizo;
 - calentamiento a temperatura elevada, de modo ventajoso superior a 1.000°C , en atmósfera reductora.
- 15 5. Procedimiento de fabricación de una junta de vidrio-metal según la reivindicación 4, caracterizado porque, después de fabricarse la junta, se somete esta a un tratamiento de la superficie del cuerpo.
6. Utilización de una junta de vidrio-metal según una de las reivindicaciones de 1 a 3 para fijar (asegurar) el aislamiento eléctrico entre los dos polos de una batería de litio.
7. Batería de litio dotada de una junta de vidrio-metal según una de las reivindicaciones de 1 a 3.
- 20 8. Batería de litio según la reivindicación 7, caracterizada porque contiene un electrolito formado por una sal, cuyo catión es por lo menos en parte el ion litio, en un disolvente aprótico.
9. Batería de litio según la reivindicación 8, caracterizada porque
- el material de electrodo positivo se elige entre el grupo formado por los óxidos laminares de tipo LiMO_2 , en el que M es una combinación de metales que contiene por lo menos un metal de transición y porque
 - el material del electrodo negativo se elige entre el grupo formado por el grafito, el litio y el óxido $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

25

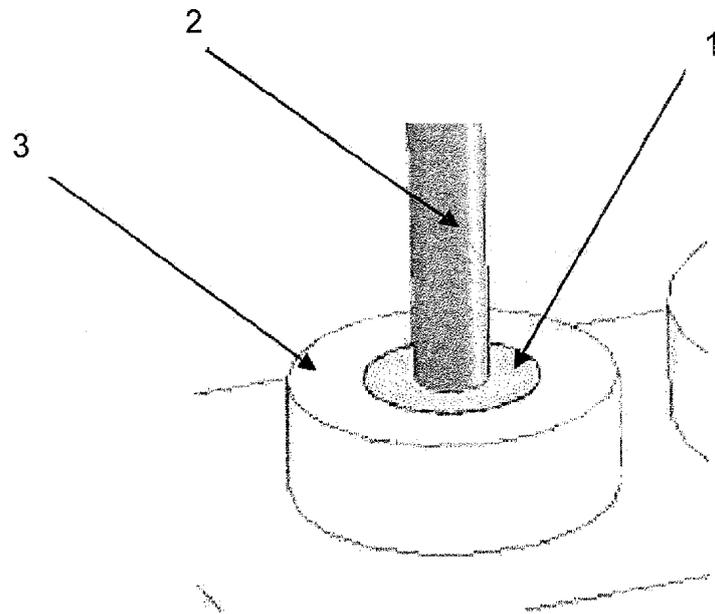


Figura 1