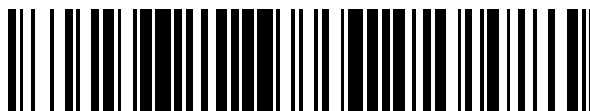


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 345**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 2/36 (2006.01)

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/0563 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2004 E 10009875 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2012 EP 2290735**

54 Título: **Celda de batería electroquímica**

30 Prioridad:

23.09.2003 DE 10343862

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

15.03.2013

73 Titular/es:

**FORTU INTELLECTUAL PROPERTY AG (100.0%)
Hofstrasse 4
6060 Sarnen, CH**

72 Inventor/es:

**ZINCK, LAURENT;
BORCK, MARKUS;
BIOLLAZ, HEIDE;
RIPP, CHRISTIANE y
HAMBITZER, GÜNTHER**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 398 345 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

Celda de batería electroquímica

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una celda de batería electroquímica con un electrodo negativo (cátodo), un electrolito que contiene una sal conductora y un electrodo positivo (ánodo). En particular, la invención se refiere a celdas de metal alcalino, en las que la masa activa es un metal alcalino, que durante la carga de la celda queda acumulado en el interior y/o en el exterior del electrodo negativo. No obstante, la masa activa también puede ser otro metal, en particular un metal alcalinotérreo, o un metal del segundo grupo del sistema periódico. La sal conductora del electrolito está formada por cationes del metal que forma la masa activa y aniones adecuados. En el caso de celdas de metal alcalino, como sal conductora se usa preferiblemente un tetrahaloaluminato de metal alcalino, por ejemplo LiAlCl_4 .

10 A continuación, a título de ejemplo, se hará referencia sobre todo a celdas de metal alcalino, en particular celdas de litio. No obstante, esto no ha de entenderse como limitación de la aplicabilidad general de la invención.

15 Lo típico de las celdas de este tipo es una estructura de varias capas dispuestas unas encima de las otras, cuyas medidas de superficie son mucho más grandes que su espesor. Tienen unas medidas de superficie aproximadamente iguales y están dispuestas en la celda a modo de sándwich unas encima de las otras. Son habituales celdas prismáticas con una carcasa que por regla general presenta una forma de paralelepípedo y capas rectas, así como celdas cilíndricas, en cuyo interior las capas están arrolladas en forma de rollos.

Las celdas habituales tienen al menos tres capas, es decir, el electrodo negativo, el electrodo positivo y un separador, que separa los electrodos eléctrica y mecánicamente. Debe cumplir objetivos difíciles:

- 20
- Debe asegurar la separación eléctrica entre el electrodo positivo y negativo, sin la que no es posible el servicio de una celda de batería.
 - Debe contribuir a garantizar una distribución homogénea del electrolito líquido entre los electrodos.
 - Debe garantizar una separación mecánica del compartimento anódico y catódico, aunque debe garantizar, por otro lado, tanto el transporte necesario de electrolito como un transporte de gas entre los dos compartimentos
- 25
- Debe impedir de forma fiable cortocircuitos entre los electrodos. Resulta un problema especial, cuando durante la carga de la celda el metal activo se precipita en la superficie de la misma.

30 El problema indicado en último lugar es especialmente crítico cuando la masa activa, en particular después de varios ciclos de carga y descarga, no se precipita como capa lisa con una superficie plana, sino como estructura en parte filiforme. En particular en el caso de celdas de metal alcalino, en particular de celdas de litio, se forman durante la carga de la celda hilos no ramificados (para una celda determinada con un electrolito determinado) con un diámetro sustancialmente igual, que crecen formando madejas y se denominan whisker. La formación de los whisker se debe a que en la superficie del metal activo reactivo se forma una capa de cubrición fina debido a una reacción de

35 precipitación electrolítica crece preferiblemente en los puntos más finos atravesando la capa de cubrición y sigue creciendo posteriormente respectivamente en el extremo del hilo.

Gracias a la formación de estructuras filiformes, el separador se somete a una fuerte carga mecánica. Por otro lado, está limitada la elección de materiales adecuados por otros requisitos:

- El material separador debe ser inerte en la celda;
- 40
- debe ser lo más fino posible, para permitir una alta densidad de energía;
 - los datos de potencia de la celda y su vida útil dependen entre otras cosas de la permeabilidad del separador para los iones del electrolito.
 - los costes del separador deben ser razonables.

45 En las celdas de iones de litio y en las celdas de polímero de litio es especialmente importante un separador que funcione perfectamente. Si allí se precipita litio metálicamente en la superficie del electrodo negativo, el metal altamente reactivo no debe entrar bajo ningún concepto en contacto con el electrodo positivo, porque el cortocircuito que resultaría de un contacto de este tipo conduciría inmediatamente a una secuencia de reacciones fuera de control, que se denomina "thermal runaway". La solución electrolítica orgánica de estas celdas se quemaría sin control o incluso haría explosión. Por estos riesgos, dichos tipos de celdas se fabrican por lo general sólo en formas constructivas relativamente pequeñas. Además, se toman medidas de seguridad adicionales, sobre todo de tipo

50 electrónico.

En dichos tipos de celdas, el electrodo negativo está realizado habitualmente como el denominado "electrodo de

inserción". Este concepto se refiere en general a electrodos que contienen el metal activo de tal modo en su interior que está dispuesto a un intercambio con el electrolito durante la carga y descarga de la celda. En el caso de celdas de iones de litio y de las de polímero de litio, el electrodo negativo es un electrodo de inserción basado en grafito, en cuyo interior se absorben iones metálicos de la sal conductora durante la carga de la celda. A ser posible, la celda debe hacerse funcionar de tal modo que se eviten estados de servicio en los que se precipita metal activo en la superficie del electrodo. No obstante, en la práctica esto sólo se consigue con medidas electrónicas costosas, mediante las cuales se evita fiablemente una sobrecarga de la celda, así como una carga con intensidades de corriente relativamente elevadas (por encima de un valor límite válido para la celda correspondiente). La electrónica debe ser extremadamente precisa (tensión de desconexión por ejemplo de $4,2 \text{ V} \pm 0,01 \text{ V}$) y extremadamente fiable (como máximo un error por 100 millones de unidades). Debido a medidas de este tipo, los costes aumentan sustancialmente. A pesar de ello, sigue habiendo determinados riesgos.

En el caso de celdas de batería electroquímicas recargables, en particular celdas de metal alcalino y sobre todo celdas de litio, debe conseguirse con el menor esfuerzo posible un estándar de seguridad lo más elevado posible, manteniéndose por completo las propiedades ventajosas del tipo de celda correspondiente (en el caso de las celdas de litio, en particular su elevada densidad de energía no superada) o incluso mejorándose estas propiedades.

Ante este panorama, la invención propone un procedimiento simple y efectivo para la fabricación de una celda de batería electroquímica con las características de la reivindicación 1.

En el documento DE 19911800 C1 está descrito un procedimiento y un dispositivo para el llenado de una celda electroquímica, con el que deben superarse los problemas especiales que van unidos, por ejemplo, a los electrolitos basados en SO_2 . Los electrolitos de este tipo representan sales solvatizadas, cuyo disolvente (SO_2) es gaseoso a temperatura ambiente. Para superar los problemas especiales que van unidos a ello se propone un conjunto de aparatos complicado, en el que una cánula debe ir pasando por el orificio de entrada de la batería hasta los electrodos apilados. Debido a ello existe el peligro de que el extremo de cánula dañe los electrodos apilados y produzca un cortocircuito interno. Además una cánula fina de este tipo puede obstruirse fácilmente por sal conductora cristalizada. Para el llenado, se evacua el aire de la celda y después de conmutar una válvula, la solución electrolítica se aspira al interior de la celda. En este caso es un inconveniente la gran diferencia de presión entre la solución electrolítica y el interior de la celda. El disolvente (SO_2) se evapora al principio de la solución electrolítica. De este modo aumenta adicionalmente el peligro de la cristalización de la sal conductora y, por lo tanto, de una obstrucción del dispositivo de llenado.

En comparación con esto, en el marco de la invención se propone un procedimiento sustancialmente más sencillo. El llenado de la solución electrolítica comprende aquí las siguientes etapas parciales:

- El espacio interior de la carcasa se llena con SO_2 gaseoso;
- un orificio de llenado de la carcasa se conecta de forma estanca a gas con un recipiente, que contiene la solución electrolítica con una parte de SO_2 que está calculada de tal modo que el SO_2 gaseoso se disuelva con avidez en la solución electrolítica; y
- la solución electrolítica se deja fluir en la carcasa, impulsada por la depresión que resulta por el proceso de disolución.

En relación con las figuras, más adelante se ofrecerán explicaciones más detalladas. El procedimiento permite de forma sencilla un llenado completo de la celda con un electrolito basado en SO_2 .

Una forma de realización preferible se refiere a un procedimiento de fabricación para una celda de batería electroquímica, en particular a una etapa de limpieza que tiene lugar en el marco de un procedimiento de este tipo, en la que un electrodo de la celda se optimiza para su función porque se eliminan iones de OH^- ligados al electrodo. Para ello, un producto de limpieza, que contiene un primer componente de limpieza que reacciona con iones OH^- , se pone en contacto con el electrodo de tal modo que los iones OH^- ligados al mismo se disuelven por la reacción con el primer componente de limpieza de la superficie del electrodo, eliminándose del electrodo los componentes del producto de limpieza o los productos de reacción que podrían destruir el funcionamiento de la celda.

La invención se refiere en particular a celdas de batería cuyo electrolito está basado en SO_2 . Son denominados electrolitos "basados en SO_2 " (SO_2 based) los electrolitos que contienen SO_2 no sólo como aditivo en una concentración baja, sino los en los que la movilidad de los iones de la sal conductora contenida en el electrolito y que hace que tenga lugar la transferencia de carga, esté garantizada al menos en parte por el SO_2 . Otras informaciones al respecto pueden leerse en el documento WO 00/79631 y los documentos citados en el mismo.

Para el funcionamiento de celdas de batería anhidras, es decir, en particular también celdas que trabajan con un electrolito basado en SO_2 , es muy importante que los restos de agua existentes en la estructura del electrodo (tanto agua molecular como iones H^+ y OH^-) sean eliminados por completo. En particular, en caso de usarse los electrodos de inserción anteriormente explicados, esto representa un problema importante.

En el marco de la invención se detectó que la presencia de agua químicamente ligada puede conducir a una

pasivación de los electrodos, de modo que los procesos de los electrodos sólo se desarrollan de forma retardada. En el caso de un electrodo de inserción, en particular de un electrodo de intercalación de metal alcalino (p.ej. del tipo conocido por el documento WO 00/79631 de compuestos de intercalación de óxidos de metal), esto se refiere a la liberación del metal alcalino durante la carga de la celda o al almacenamiento durante la descarga. La pasivación conduce a un aumento de la resistencia interior de la celda.

Según lo que han detectado los inventores, la pasivación se debe a que una reacción de las moléculas de la superficie del electrodo con agua (p.ej. de la humedad del aire) conduce a la formación de una capa de cubrición, que contiene un hidróxido del metal activo, en el caso de un metal alcalino A, un compuesto del tipo AOH. Incluso pequeñas trazas de agua conducen a la formación de una capa de cubrición de hidróxido. Según los conocimientos de los inventores, apenas es posible evitar la formación de una capa de cubrición ya en la fabricación de electrodos, cuya masa activa está basada en un compuesto de intercalación de óxidos de metal, en particular LiCoO_2 . Esto no sólo hace referencia a la superficie exterior del electrodo, sino (en el caso habitual de un material de electrodo poroso) también a su superficie interior (en los poros). La pasivación del electrodo puede evitarse mediante la reacción con el componente de limpieza que reacciona con los iones OH^- y que se denomina aquí el primer componente de limpieza. El primer componente de limpieza se denominará sin restricción de la generalidad también componente de activación.

Mediante el procedimiento descrito se obtiene un electrodo de inserción, en particular un electrodo de intercalación, cuya superficie es sustancialmente libre de iones OH^- . Preferiblemente, el electrodo está también sustancialmente libre de iones H^+ . Sustancialmente libre de iones OH^- o de iones H^+ ha de entenderse de tal modo que la pasivación del electrodo que va unida a la presencia de los iones o la pérdida de capacidad resultante no existe en un grado tal que se perjudique la función práctica del electrodo en una celda de batería. Como se explicará más adelante con mayor detalle, la pasivación conduce a un aumento continuo de la resistencia interior de la celda durante los ciclos de carga y descarga. Las propiedades del electrodo en este sentido pueden observarse, por ejemplo, mediante voltamogramas cíclicos, como se explicará también más adelante con mayor detalle. La ausencia de iones de hidróxido en la superficie de la masa activa se consigue preferiblemente mediante el procedimiento anteriormente descrito con ayuda del primer componente de limpieza.

En el marco de la invención se detectó que los electrodos de inserción del tipo del que se habla aquí presentan un contenido de agua químicamente ligada del orden de 10000 ppm (es decir, un 1 % en peso de H_2O respecto a la masa de electrodo químicamente activa, en particular LiCoO_2). Un electrodo optimizado según la invención tiene un contenido de agua de un máximo de 5000 ppm, preferiblemente de un máximo de 1000 ppm, de forma especialmente preferible de un máximo de 100 ppm y de forma aún más preferible de un máximo de 10 ppm.

Como primer componente de limpieza ha resultado ser especialmente adecuado un ácido de Lewis sin protones. Con este concepto se designa una sustancia, que tiene propiedades de ácido en el sentido de la definición proporcionada por G. N. Lewis (es decir, es un aceptor de electrones), aunque sin contener ningún ion H^+ . Unos ejemplos preferibles de ácidos de Lewis son AlF_3 , BF_3 , CO_2 , CS_2 y GaCl_3 . En general, la idoneidad de un ácido de Lewis para los fines de la invención puede probarse de forma experimental.

Una preselección de ácidos de Lewis adecuados puede realizarse según el grado de acidez de los mismos, que puede estimarse a su vez por la diferencia de los valores de electronegatividad de los átomos que forman el ácido (por ejemplo Al y F en el caso de AlF_3). Cuanto más grande sea esta diferencia tanto más fuerte es el ácido de Lewis.

El producto de limpieza es, por lo general, un líquido, que contiene el primer componente en un disolvente adecuado. Como disolventes son adecuados, en particular, líquidos apróticos, por ejemplo tetracloruro de carbono (CCl_4). El estado anhidro necesario del disolvente puede conseguirse, por ejemplo, mediante un tamiz molecular, en particular basado en aluminosilicato metálico con una gran superficie. En principio, también puede usarse como disolvente un gas o un fluido supercrítico, en particular basado en CO_2 supercrítico. El componente de limpieza propiamente dicho también puede presentarse como fluido (p.ej. CO_2 supercrítico) o gas (p.ej. CS_2). En estos casos, naturalmente no es necesario que el producto de limpieza contenga ningún disolvente adicional.

La concentración del componente de activación en el producto de limpieza debería ser lo más elevada posible, resultando en caso de una solución un límite superior de la solubilidad del componente de activación. Por regla general, es preferible una solución saturada. En principio, no obstante, un efecto de activación también es posible ya con concentraciones más bajas. La concentración adecuada debe determinarse en cada caso mediante experimentos en relación con la duración del tratamiento de limpieza y depende naturalmente también del ácido de Lewis usado.

El producto de limpieza debe cumplir en la práctica las siguientes condiciones:

- En caso de estar concebido el procedimiento de tal modo que al menos una parte del producto de limpieza permanece durante la fabricación de la celda en el electrodo de inserción, el producto de limpieza debe ser en este sentido inofensivo para el funcionamiento de la celda. Los componentes nocivos deben poder eliminarse de forma fácil y por completo.

- El producto de limpieza debe ser compatible con el material del electrodo. En particular, no debe desencadenar reacciones que perjudiquen el funcionamiento de éste.

Según una forma de realización preferible, para la optimización de electrodos de inserción se usa en el procedimiento de fabricación un segundo componente de limpieza, que reacciona con iones H^+ y que se pone en un producto de limpieza de tal modo en contacto con un electrodo de inserción que los iones H^+ ligados en el mismo se disuelven del interior del electrodo mediante la reacción con el segundo componente de limpieza. En el marco de la invención se detectó que las propiedades de los electrodos de inserción, en particular de electrodos de intercalación del tipo anteriormente explicado, también son perjudicadas porque se ligan los iones H^+ (protones) al material del electrodo. Los protones se intercambian con los iones del metal alcalino del electrodo de inserción, por lo que reducen la capacidad de absorción de éstos para metal activo (en particular metal alcalino) y, por lo tanto, la capacidad eléctrica de la celda. Mediante el segundo componente de limpieza se extraen los protones del electrodo de inserción. De este modo mejora también su capacidad de absorción y, por lo tanto, también la capacidad de almacenamiento de energía eléctrica de la celda.

Como segundo componente de limpieza es especialmente adecuada una sal, que realiza una reacción de intercambio iónico con los protones ligados en el electrodo de inserción. Unos ejemplos adecuados son halogenuros, en particular fluoruros de un metal alcalino, de un metal alcalinotérreo o de un metal del tercer grupo principal del sistema periódico. Sin limitar la generalidad, a continuación se usará para el segundo componente de limpieza también la denominación "sal de limpieza".

Respecto a los dos componentes de limpieza y su uso en el procedimiento de fabricación son posibles distintas variantes. Por ejemplo, puede introducirse al menos una cantidad parcial de la sal de limpieza ya en la fabricación de la masa del electrodo en ésta y, por lo tanto, en el electrodo. También puede trabajarse con un control del procedimiento en el que el primero y/o el segundo componente de limpieza no se introducen directamente en el producto de limpieza. Por lo contrario, existe naturalmente también la posibilidad de formar estos componentes in situ mediante unas reacciones previas adecuadas. A título de ejemplo se indican sales que pueden formar una sal de limpieza porque disocian halogenuros, preferiblemente fluoruros, en particular sales de los aniones PF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , y AlF_4^- . También las sales orgánicas pueden ser adecuadas como productos de partida para la formación in situ de una sal de limpieza.

Según una configuración preferible de este procedimiento de fabricación preferible se realiza la eliminación de los iones OH^- y H^+ en dos etapas en dos pasos separados, en los que se usa respectivamente un disolvente separado (preferiblemente también diferente).

En particular, puede ponerse en una primera etapa el electrodo de inserción en contacto con un producto de limpieza que contiene un ácido de Lewis sin protones en un disolvente aprótico ligeramente volátil, por ejemplo CCl_4 . Este producto de limpieza se deja actuar hasta que los iones OH^- del electrodo hayan sido transferidos del electrodo al producto de limpieza. A continuación, se elimina.

En una segunda etapa, el electrodo se pone en contacto con un segundo producto de limpieza, que contiene el segundo componente de limpieza. Después de desarrollarse la reacción necesaria para la transferencia de protones del electrodo al producto de limpieza, también puede volver a eliminarse el segundo producto de limpieza. El electrodo optimizado resultante debe seguir procesándose naturalmente en una atmósfera anhidra, para que sus propiedades no vuelvan a empeorar nuevamente por la absorción de agua y los componentes OH^- y H^+ de ésta.

En principio, como disolvente de un producto de limpieza también puede usarse el electrolito previsto para la celda correspondiente. En particular, puede ser recomendable introducir una sal de limpieza adecuada junto con el electrolito en la celda. Puesto que son volátiles los compuestos formados por intercambio iónico con los protones contenidos en el electrodo de inserción, por ejemplo HF y CHI, éstos se volatilizan por sí mismos, pudiendo acelerarse este proceso mediante la aplicación de depresión (evacuación de aire). En un caso así, el líquido de limpieza no debe eliminarse de la celda, sino que permanece en ésta como electrolito, ofreciendo los restos de la sal de limpieza que permanecen otros efectos positivos (además de la extracción de iones H^+ del electrodo).

El tratamiento de los electrodos con los productos de limpieza puede realizarse en principio tanto en el interior como en el exterior de la celda. En el caso del procedimiento de dos etapas puede ser especialmente recomendable realizar la primera etapa del procedimiento (eliminación de los iones OH^-) en el exterior de la celda, montar a continuación el electrodo parcialmente optimizado en la celda y realizar la segunda etapa de limpieza (extracción de los iones H^+) en la celda.

La invención ha dado resultados especialmente buenos en construcciones de celdas, en las que el electrodo negativo está realizado de tal modo que durante la carga de la celda se absorben iones metálicos positivos de la sal conductora en su interior. En las construcciones de este tipo, durante la carga normal de la celda en primer lugar no se produce una precipitación de metal activo en la superficie del electrodo, sino que el almacenamiento del metal activo durante el proceso de carga tiene lugar en el interior de una estructura que forma parte del electrodo negativo. Los tipos de celdas para los que es válida esta condición se denominan aquí generalmente "electrodo de inserción". Como electrodo de inserción en este sentido general ha de considerarse también una construcción con un sustrato

plano, electroconductor y una capa precipitada unida a éste, en cuyos poros se absorbe la masa activa durante la carga. Una construcción de sete tipo se conoce por el documento WO 02/09213, a la que se hace referencia en este sentido.

5 Según otra variante, se produce la absorción de los iones metálicos positivos en el interior de una masa de electrodo electroconductora, que forma parte del electrodo negativo. Un ejemplo importante de una masa de electrodo electroconductora de este tipo son los electrodos que contienen carbono, en particular los electrodos de grafito, como se usan también para las celdas de iones de litio. Aquí, el almacenamiento del litio durante la carga no se produce por depósito en espacios huecos porosos, sino por el almacenamiento en la estructura reticular de la masa de electrodo electroconductora. Además de los electrodos de grafito mencionados, pueden indicarse como ejemplos de materiales para electrodos también electrodos de intercalación de litio basados en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ o electrodos de aleación.

10 En las construcciones de celdas de este tipo debe haber forzosamente una capa aislante porosa separada, para impedir un contacto eléctrico directo y, por lo tanto, un cortocircuito entre el electrodo negativo y positivo (es decir, entre las masas de electrodo respectivamente conductoras de éstos). Una configuración de este tipo se explicará a continuación más detalladamente con ayuda de las figuras.

A continuación, la invención se explicará más detalladamente con ayuda de las figuras. Las particularidades representadas y descritas pueden usarse por separado o en combinación para crear configuraciones preferibles de la invención. Muestran:

- La figura 1 una vista en corte esquemática de una celda de batería;
- 20 la figura 2 una representación esquemática en perspectiva para explicar la disposición y las proporciones de las masas de electrodo en una forma de realización mostrada a título de ejemplo de la invención;
- la figura 3 una representación esquemática en perspectiva para explicar un procedimiento para elegir de forma experimental un material adecuado para una capa aislante porosa;
- 25 la figura 4 una representación gráfica de resultados de medición;
- la figura 5 y la figura 6 voltamogramas cíclicos de las pruebas experimentales de la invención;
- la figura 7 una representación que resume los resultados obtenidos mediante voltamogramas cíclicos según las figuras 5 y 6;
- 30 la figura 8 una representación gráfica de la capacidad de descarga de celdas en función del número de ciclos de carga y descarga;
- la figura 9 un diagrama esquemático para explicar el procedimiento de llenado de la invención.

La Figura 1 muestra en una vista esquemática una celda de batería electroquímica 1 con una carcasa, en cuyo espacio interior hay una disposición sándwich de capas, es decir, un electrodo negativo 3, una capa aislante 4 porosa y un electrodo positivo 5. Los electrodos 3, 5 están conectados mediante descargadores eléctricos 6, 7 con contactos de empalme 8, 9, mediante los cuales la celda puede conectarse para la carga con un cargador o para el uso con un consumidor de corriente.

40 La construcción de la celda es en gran medida convencional y no debe ser explicada. Una particularidad importante está en que entre los electrodos 3, 5 no hay ningún separador, sino una capa aislante 4 porosa, que favorece el crecimiento de metal activo a través de esta capa aislante 4, que durante la carga de la celda se precipita en la superficie del electrodo negativo orientado hacia el electrodo positivo 5. Por ello se producen contactos locales entre el metal activo y la superficie del electrodo positivo 5 orientada hacia el electrodo negativo 3, por lo que tienen lugar cortocircuitos locales.

45 La figura 1 y, aún con mayor claridad, la figura 2 muestran que los electrodos 3, 5 tienen preferiblemente un espesor mucho mayor que la capa aislante 4. La capa aislante 4 tiene preferiblemente un espesor de un máximo de 100 μm , mientras que los electrodos tienen un grosor de normalmente aproximadamente 0,1 mm a 2 mm. Estos valores numéricos muestran que, si bien se han realizado aproximadamente a escala las relaciones de los espesores en la representación en las figuras, esto no es el caso cuando se trata del espesor absoluto de las capas. Por lo contrario, una batería comercial contiene por lo general un paquete de una pluralidad de capas finas. En este sentido, la invención no se distingue de las baterías habituales, excepto por las particularidades aquí explicadas.

50 El espesor relativamente grande de los electrodos 3 y 5 está relacionado con que, en la forma de realización preferible representada, los dos electrodos presentan una masa de electrodo 11 ó 12 electroconductora, en la que se absorben los iones del metal activo durante la carga y descarga de la celda. Ya se han indicado materiales adecuados. De forma especialmente preferible, el electrodo negativo 3 es un electrodo de grafito, estando hecha su masa de electrodo 11 (preferiblemente porosa) en gran medida de carbono. El electrodo positivo es preferiblemente

un electrodo de intercalación, cuya masa de electrodo 12 está formada de óxido de cobalto de litio y presenta preferiblemente también una estructura porosa.

5 En el estado descargado, el litio está almacenado en el interior del electrodo positivo. Durante la carga, los iones de litio migran por la capa aislante 4 porosa a la masa de electrodo 11 del electrodo negativo. Como se ha explicado anteriormente, en determinados estados de servicio tiene lugar, además, una precipitación del metal activo en la superficie límite entre la masa de electrodo 11 y la capa aislante 4 porosa. El metal activo penetra en los poros de la capa aislante 4 y crece a través de la capa aislante 4 porosa finalmente hasta la superficie límite entre el electrodo positivo 5 y la capa aislante 4, donde tienen lugar los cortocircuitos locales explicados.

10 En las figuras 1 y 2 no está representada la conexión eléctrica necesaria entre las masas de electrodo 11, 12 y los descargadores 6, 7. Está garantizada por los elementos descargadores metálicos, que pueden estar conectados de forma usual con las masas de electrodo 11, 12. Pueden usarse, por ejemplo, chapas descargadoras finas en la superficie de las masas de electrodo 11 y 12 no orientada hacia la capa aislante 4 porosa, pero también estructuras metálicas porosas, por ejemplo en forma de espumas metálicas, en las que la masa de electrodo está incorporada parcial o completamente. En este sentido tampoco es necesaria una explicación detallada, porque las
15 construcciones de este tipo son conocidas por el estado de la técnica.

Como ya se ha explicado anteriormente, las características de construcción de la capa aislante 4 porosa, que pueden conseguirse mediante las propiedades necesarias (permeabilidad para la masa activa precipitada en el electrodo negativo, pero garantizando cortocircuitos localmente limitados), no pueden indicarse en valores generalmente vinculantes (por ejemplo respecto a la porosidad y los componentes de la estructura). No obstante, es
20 fácil comprobar de forma experimental la idoneidad de un material previsto para la capa aislante para una celda determinada. Un montaje experimental adecuado está representado en la figura 3 de una forma fuertemente esquematizada. Está formada por la siguiente secuencia de capas:

Electrodo negativo 15 de metal de Ni; es adecuado tanto una hoja metálica como una espuma metálica o un metal desplegado de Ni.

25 Material de prueba 16: material cuya idoneidad para la capa aislante 4 ha de ser comprobada.

Electrodo auxiliar 17 de metal de Ni; debe ser permeable a líquido y puede estar hecho por ejemplo de metal desplegado o de chapa perforada.

Separador 18: es adecuado un material habitual para separadores; en el montaje experimental sólo importan las propiedades eléctricamente aislantes con permeabilidad simultánea para el electrolito.

30 Electrodo positivo 19: LiCoO_2 en espuma de Ni

Las capas son apiladas una en otra y se comprimen mediante un bastidor no representado. La estructura en conjunto se sumerge en una solución electrolítica basada en SO_2 , cuya composición corresponde a la solución electrolítica de la celda prevista.

35 La celda experimental representada se carga mediante un cargador 20, liberándose litio del electrodo positivo 19 (como se ha descrito anteriormente para la celda de las figuras 1 y 2 y precipitándose en el electrodo negativo. Durante el proceso de carga, se controla la diferencia de potencial entre el electrodo negativo y el electrodo auxiliar mediante un voltímetro 21. Normalmente es de 3,3 voltios (tensión de un elemento de Li-Ni). Cuando litio crece a través de la capa aislante 16 al electrodo auxiliar 17, esto conduce a una reducción de la diferencia de potencial. En este momento termina la medición y se desmonta la celda experimental. Mediante un examen óptico de la capa
40 aislante (en el lado orientado hacia el electrodo auxiliar 17) puede determinarse la forma del crecimiento de litio. Pueden verse bien los puntos en los que el litio ha crecido atravesando la capa, así como eventuales acumulaciones de litio. Por lo tanto, puede determinarse si el litio atraviesa la capa 16 a examinar sólo en puntos localmente limitados, como se pretende, siendo adecuada esta capa, por lo tanto, como capa aislante porosa para la invención.

45 La figura 4 muestra resultados de la prueba experimental de una celda de medición sin separador. En el caso concreto, la celda tenía un electrodo positivo de LiCoO_2 y un electrodo negativo con precipitación directa de litio metálico en una estructura porosa de carburo de silicio, que estaba en contacto directo con la masa de electrodo del electrodo positivo. Como electrolito se usó $\text{LiAlCl}_4 \times 1,5 \text{SO}_2$.

50 La capacidad C de la celda se indica como porcentaje de la capacidad nominal respecto al número N de los ciclos de carga y descarga. Después de una pérdida inicial de la capacidad por inhomogeneidades estructurales del electrodo negativo, la capacidad se estabilizó en el 90 %. Esto muestra la capacidad de funcionamiento de la construcción sin separador.

Las figuras 5 a 8 muestran resultados que se obtuvieron en la prueba experimental de una forma de realización preferible de la invención. Se compararon electrodo positivos que fueron optimizados según la invención con electrodos no optimizados. El montaje experimental presentaba las siguientes características:

55 Superficie geométrica del electrodo: 1 cm^2
Capacidad del electrodo: 40 mAh
Solución electrolítica: $\text{LiAlCl}_4 \times 1,5 \text{SO}_2$

Material del electrodo: LiCoO_2

5 En una celda experimental habitual ("celda-E" con electrodo de referencia para la medición sin corriente del potencial) se realizaron ciclos, en los que la tensión variaba entre 3,5 V y 4,5 V con una velocidad de barrido de 0,2 mV/s. Las figuras 5 y 6 muestran voltamogramas cíclicos, que se obtuvieron, por un lado, con un electrodo no optimizado según la invención y, por otro lado, con un electrodo optimizado según la invención. Se indica la intensidad de corriente medida I en mA respecto a la tensión v en V aplicada a la celda respecto a la semicelda Li/Li^+ . Están representados respectivamente cuatro ciclos, entre ellos el primer ciclo Z_1 y el último ciclo Z_{40} .

10 En la celda con el electrodo positivo no optimizado según la invención, la figura 5 muestra un claro cambio del voltamograma cíclico, que está caracterizado sobre todo porque se desplaza la posición del pico anódico hacia tensiones más elevadas. Mientras que en el primer ciclo está aún claramente por debajo de 4 V, en el cuadragésimo ciclo está cerca de 4,2 V. Esto corresponde a un aumento de la resistencia interior de la celda, que según los conocimientos a los que llegaron los inventores se debe a la pasivación del electrodo positivo.

15 Los resultados representados en la figura 6 muestran que la optimización del electrodo hace que el voltamograma cíclico prácticamente no cambie durante cuarenta ciclos. Se mantienen constantes los valores eléctricos de la celda, en particular su resistencia interior.

20 En la figura 7 se representa un resumen de estos resultados. Aquí, está representado el cambio del máximo del pico (U_{max} en voltios) respecto al número de ciclos para celdas con un electrodo optimizado según la invención (curva A) y para celdas con un electrodo no optimizado (curva B), habiéndose realizado en este caso más de 150 ciclos. También esta representación muestra que sin la optimización del electrodo según la invención, la posición del pico y, por lo tanto, la resistencia interior de la celda cambia continuamente, mientras que en caso de usarse un electrodo optimizado según la invención se mantiene casi constante.

25 La figura 8 muestra para una celda con electrodo optimizado (curva A) y una celda con electrodo no optimizado (curva B) la dependencia de la capacidad de descarga eléctrica (en % de la capacidad teórica del número N de los ciclos de carga y descarga). También este parámetro mejora sustancialmente gracias a la invención: Por un lado, la capacidad inicial es aproximadamente un 7 % superior, por otro lado, es sustancialmente inferior la reducción de la capacidad que va unida a la carga y descarga repetida de la celda.

La figura 9 muestra el llenado de la celda con solución electrolítica según la invención. En la carcasa 2 de la celda 1 se encuentran en este momento ya los electrodos y la capa aislante porosa, como está representado a título de ejemplo en la figura 1. El proceso de llenado se desarrolla de la siguiente manera:

- 30 - En primer lugar, se evacua el aire de la carcasa 2 de la celda 1 mediante la tubería 29, pudiendo controlarse el proceso con un manómetro 30. A continuación, se alimenta SO_2 gaseoso a través de la tubería 31, de modo que se llena el espacio interior de la carcasa 2 con SO_2 gaseoso.
- 35 - A continuación, se produce el llenado con una solución electrolítica, que está almacenada en un recipiente 32. Puesto que contiene una cantidad relativamente pequeña de SO_2 , el dióxido de azufre gaseoso presente en la celda se disuelve tras la apertura de la conexión entre la carcasa 2 y el recipiente 32 con avidez en la solución electrolítica. Dicho de otro modo, tiene lugar una reacción poco exotérmica con la solución electrolítica.

40 De este modo se reduce la cantidad de gas en la carcasa 2. Se establece una depresión en la celda 1, gracias a la cual se aspira más electrolito del recipiente 32. El electrolito penetra en todos los poros de las capas existentes en el interior de la celda 1. Esto se favorece, además, si en este momento ya hay una cantidad parcial de la sal conductora en la celda (por ejemplo como resultado de una etapa de limpieza).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una celda de batería electroquímica, que presenta en una carcasa un electrodo positivo y un electrodo negativo, que comprende una etapa de procedimiento en la que la carcasa se llena con una solución electrolítica basada en SO_2 con una sal conductora, comprendiendo el llenado con la solución electrolítica las siguientes etapas parciales:
- 5
- El espacio interior de la carcasa se llena con SO_2 gaseoso;
 - un orificio de llenado de la carcasa se conecta de forma estanca a los gases con un recipiente, que contiene la solución electrolítica con una parte de SO_2 , que está calculada de tal modo que el SO_2 gaseoso se disuelva con avidez en la solución electrolítica; y
 - 10 - la solución electrolítica se deja fluir en la carcasa, impulsada por la depresión que resulta por el proceso de disolución.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la sal conductora es LiAlCl_4 y la parte de SO_2 de la solución electrolítica corresponde como máximo a $\text{LiAlCl}_4 \times 3,5 \text{SO}_2$.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** una cantidad parcial de la sal conductora ya se encuentra en la celda cuando la solución electrolítica se introduce en la celda.
- 15
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que, para una optimización de un electrodo se eliminan iones de hidróxido de su superficie, poniéndose en contacto un producto de limpieza, que contiene un primer componente de limpieza que reacciona con iones de hidróxido, de tal modo con el electrodo que los iones de hidróxido ligados al mismo se disuelven de la superficie del electrodo por reacción con el primer componente de limpieza y los componentes del producto de limpieza o los productos de limpieza que podrían destruir el funcionamiento de la celda son eliminados del electrodo.
- 20
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el primer componente de limpieza es un ácido de Lewis sin protones.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el ácido de Lewis sin protones se elige del grupo formado por AlF_3 , BF_3 , CO_2 , CS_2 y GaCl_3 .
- 25
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 6, en el que el electrodo es un electrodo de inserción, en particular un electrodo de intercalación.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que un producto de limpieza, que contiene un segundo componente de limpieza que reacciona con iones H^+ se pone de tal modo en contacto con el electrodo de inserción que los iones H^+ ligados en el mismo se extraen del electrodo gracias a la reacción con el componente.
- 30
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el segundo componente de limpieza es una sal que realiza una reacción de intercambio iónico con los iones H^+ ligados al electrodo de inserción.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la sal es un halogenuro, en particular un fluoruro de un metal alcalino, de un metal alcalinotérreo o de un elemento del tercer grupo principal del sistema periódico, en particular LiCl o LiF .
- 35
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal activo se elige del grupo formado por los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos y los metales del segundo subgrupo del sistema periódico.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado porque** el metal activo es litio, sodio, calcio, cinc o aluminio.
- 40
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrodo positivo contiene un óxido de metal.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrodo positivo contiene un compuesto de intercalación.
- 45
15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el electrodo positivo contiene un compuesto de intercalación con CoO_2 .

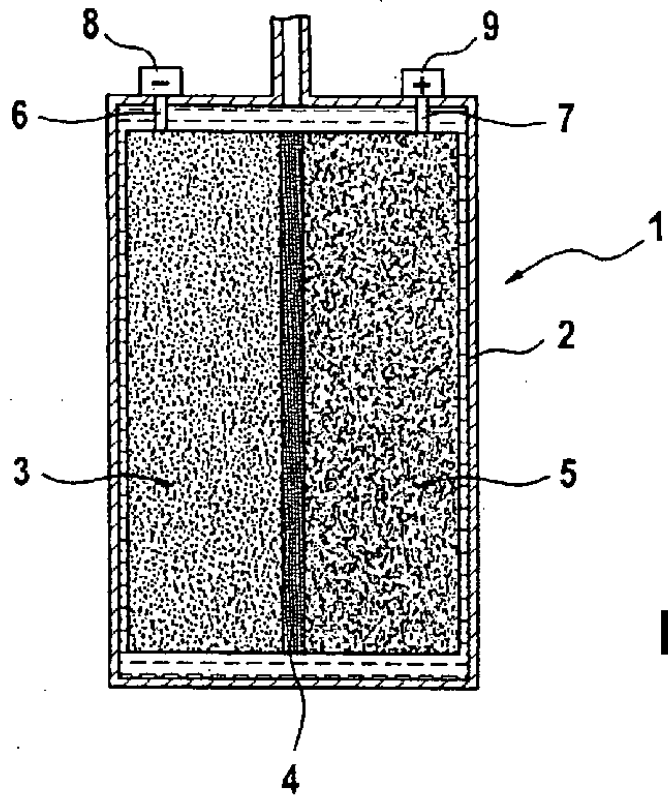


Fig. 1

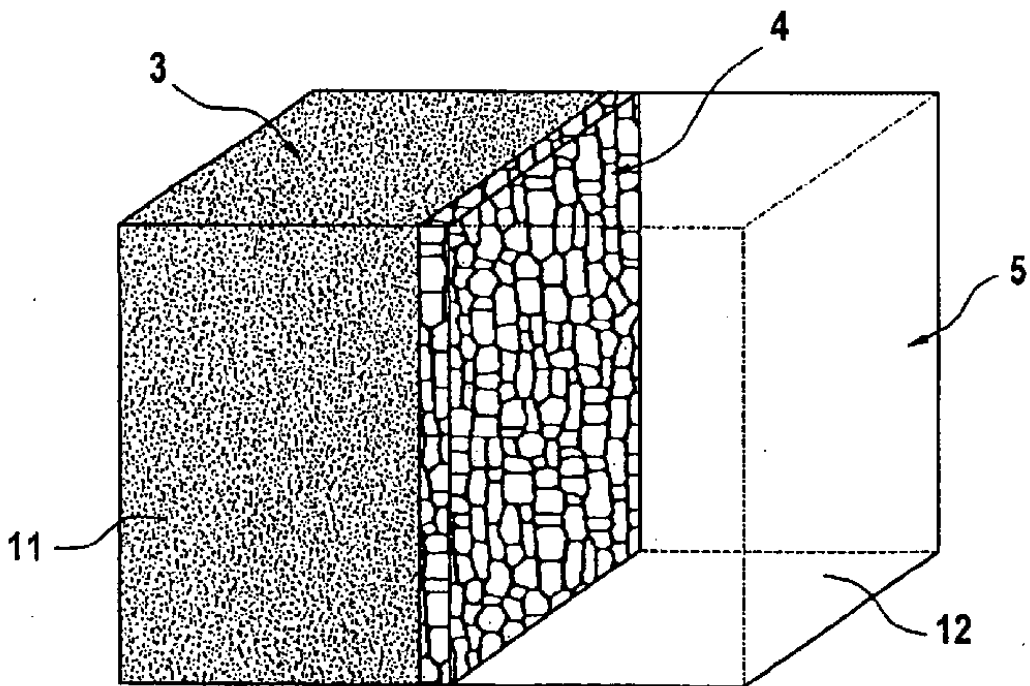


Fig. 2

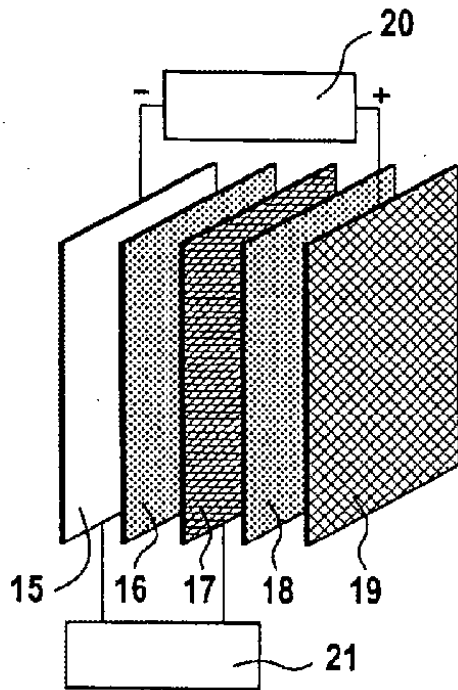


Fig. 3

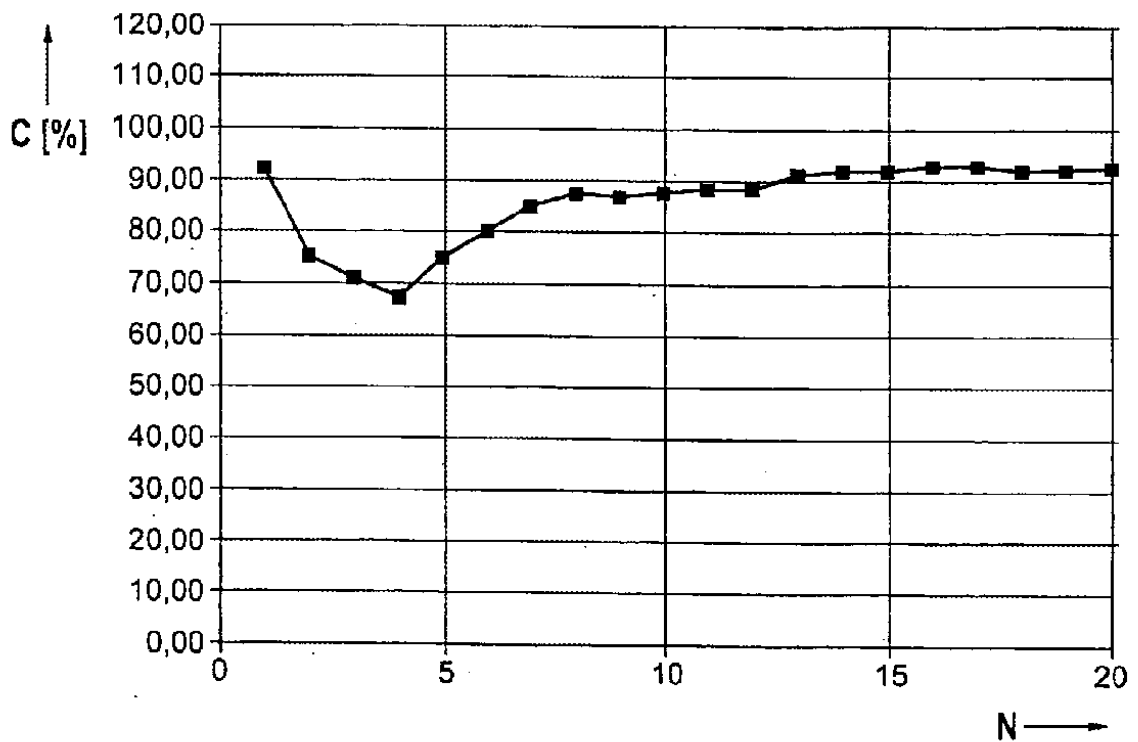


Fig. 4

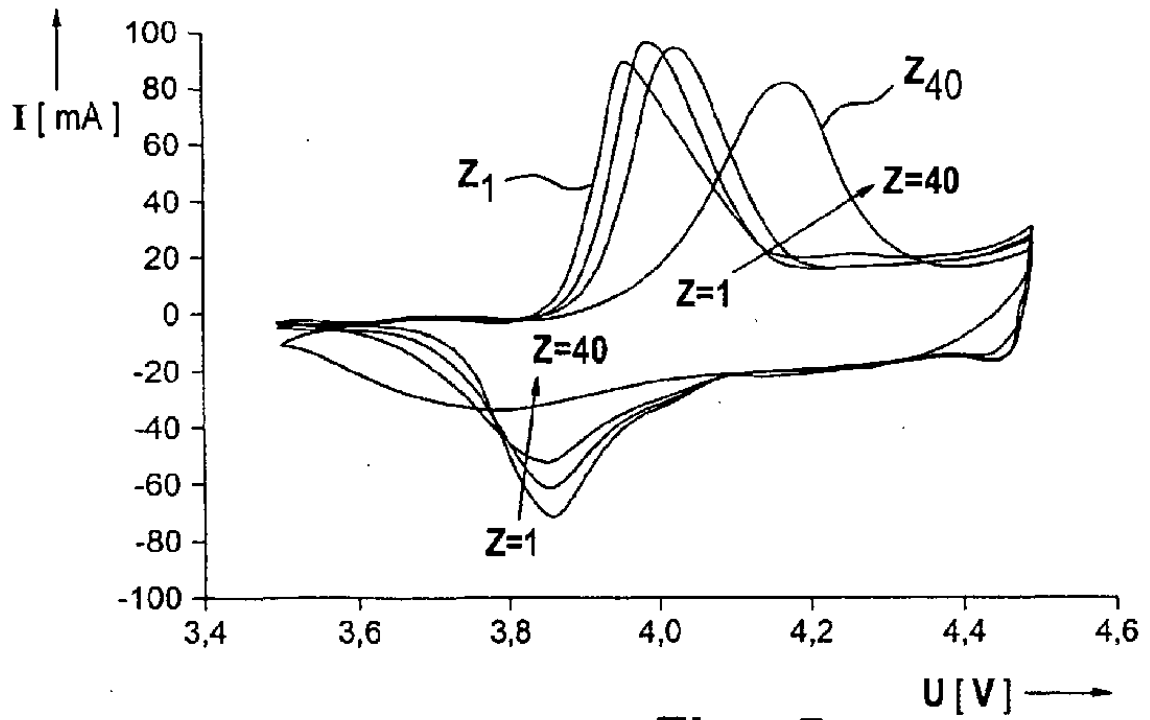


Fig. 5

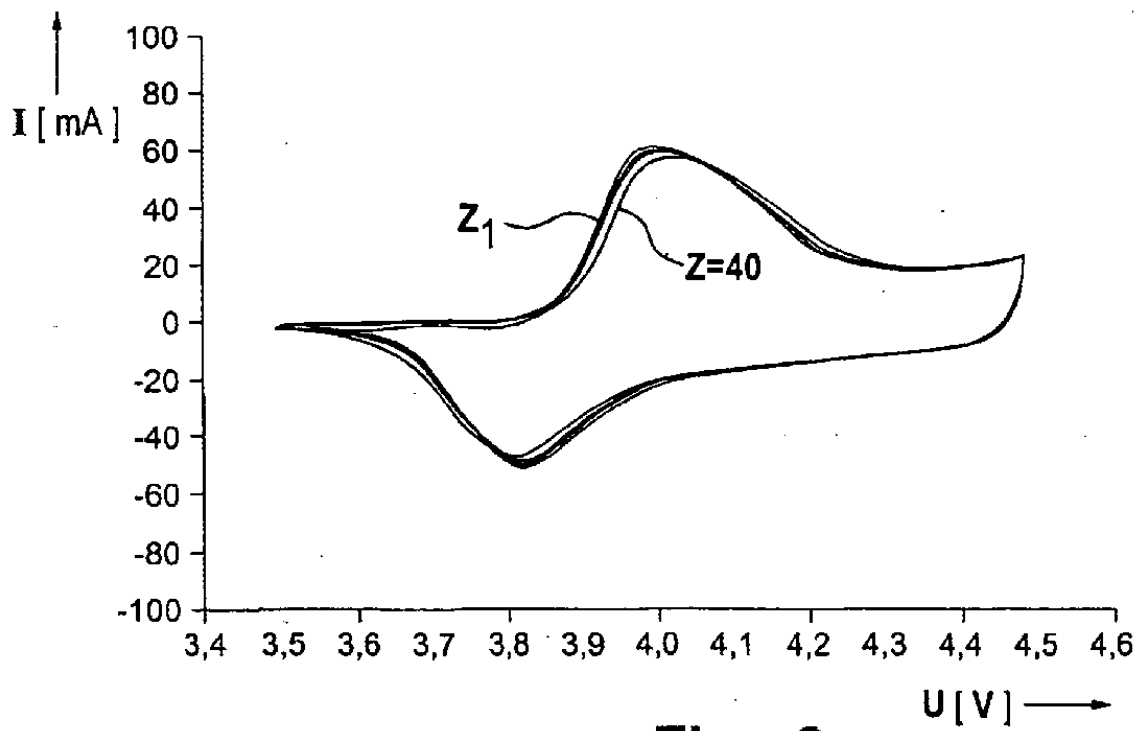


Fig. 6

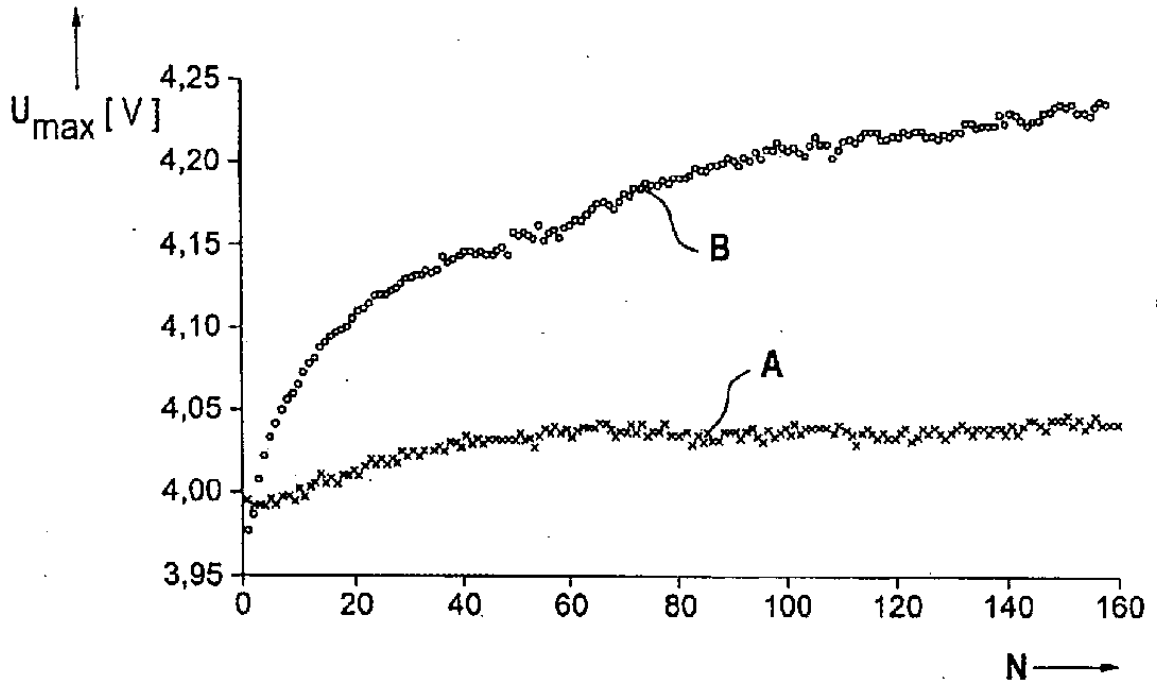


Fig. 7

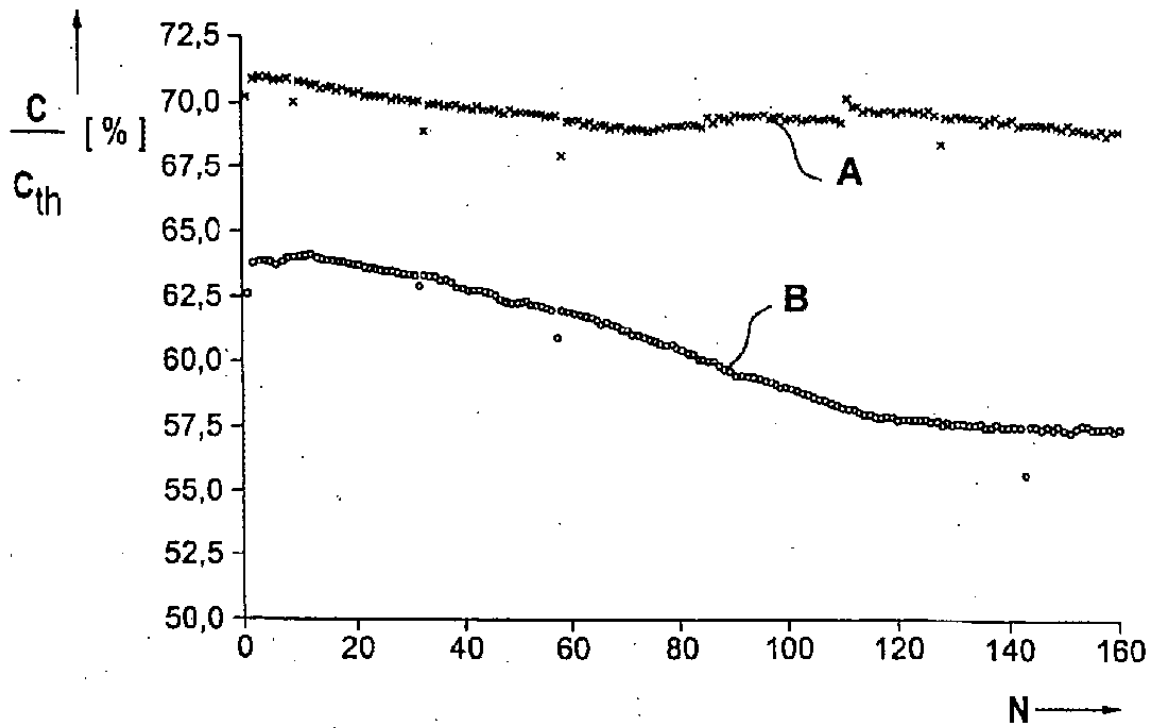


Fig. 8

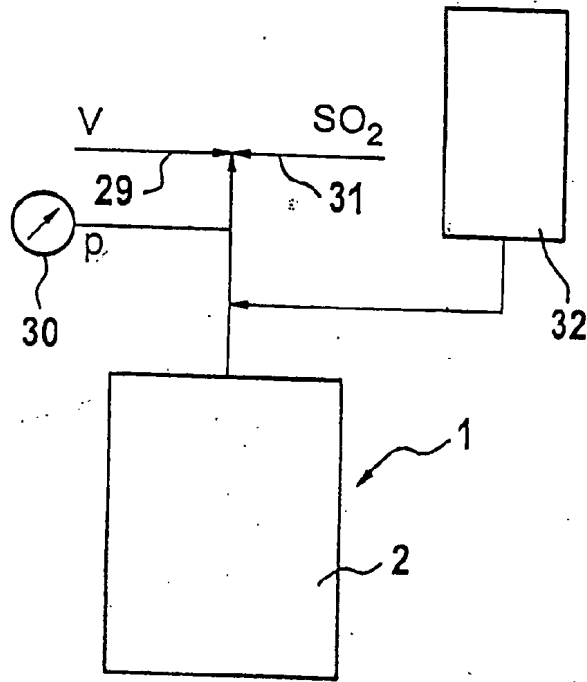


Fig. 9