

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 329**

51 Int. Cl.:

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/04 (2006.01)

H01M 10/0585 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2012 E 12168686 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.09.2014 EP 2533342**

54 Título: **Proceso de secado para la producción rentable de acumuladores de litio**

30 Prioridad:

07.06.2011 GB 201109510

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

09.01.2015

73 Titular/es:

**LECLANCHÉ S.A. (100.0%)
42 Avenue des Sports
1400 Yverdon-les-Bains, CH**

72 Inventor/es:

**PETTINGER, KARL-HEINZ, DR. y
BLANC, PIERRE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 526 329 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

Proceso de secado para la producción rentable de acumuladores de litio

5 La presente invención se refiere a la fabricación de células de litio de gran formato para paquetes de baterías.

10 Un problema conocido en la fabricación de células de litio para paquetes de baterías es que las células de litio deben contener solo una mínima cantidad de agua, ya que el agua conduce a la corrosión y a reacciones colaterales que a su vez pueden conducir a una pérdida del rendimiento de las células respectivas, tal como pérdida de capacidad, fallo en la capacidad de potencia, etc.

15 El contenido de agua en una célula de litio normalmente debe ser inferior a 30 ppm. Generalmente, esto se logra mediante la manipulación de los materiales y procesos en condiciones estrictamente secas. La maquinaria y materiales se colocan en espacios secos con humedad reducida. Sin embargo, la construcción y el mantenimiento de espacios secos de tamaño completo capaces de recibir los equipos de fabricación necesarios son muy costosos.

20 Otro problema con los espacios secos es que el personal, necesario para operar la maquinaria de fabricación, debe ser capaz de entrar y salir del espacio seco, sin interferir con las condiciones del espacio seco, así como el material necesario para el proceso de fabricación debe ser introducido en el espacio seco. El cuerpo humano transporta grandes cantidades de humedad en dichos espacios secos. Una vez abiertos, por ejemplo, al traer la maquinaria, materiales o personas, se necesita mucho tiempo para alcanzar nuevamente las condiciones de trabajo del litio, lo que es contra productivo y hace que todo el proceso sea muy costoso. Por otra parte, la humedad puede dar lugar a dificultades en el control de los procesos de fabricación y, por lo tanto, reducir la calidad de los productos. También conduce a condiciones de trabajo más difíciles para los empleados que están expuestos a condiciones de sequía extremas durante períodos de tiempo prolongados.

30 El montaje de una célula electroquímica que se inserta en una bolsa, siendo dicha bolsa sometida a continuación a una etapa de secado al vacío antes de una etapa de carga electrolítica y una etapa de sellado final en la que al menos las etapas de carga electrolítica y de sellado final se realizan en "una caja seca bajo una atmósfera de argón" se conoce a partir de la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos US 2009/0120163 A1. Por otra parte, la publicación de la solicitud de patente japonesa JP 2011 066324 A describe el montaje de una célula electroquímica que se envuelve primero en una película laminada, después se seca al vacío y, posteriormente, se transporta en una caja sellada con guantes de Ar seca hasta un puesto de carga electrolítica.

35 Lo que se ha propuesto para resolver los problemas mencionados anteriormente es que los materiales para la fabricación de células de litio se sequen previamente antes de que se introduzcan en los espacios secos, lo que reduce la cantidad de humedad introducida. Sin embargo, esto no resuelve el problema general que surge del hecho de que se deben crear y mantener volúmenes de espacios secos muy grandes.

40 Por consiguiente, todavía existe la necesidad de proporcionar una solución para la fabricación de células de litio de gran formato que supere efectivamente los problemas mencionados anteriormente.

45 Lo que se propone es un método para la fabricación de paquetes de batería de litio de gran formato, con las etapas de montar una pila de células electroquímicas, introducir la pila montada en una bolsa, sellar parcialmente la bolsa con la pila de células electroquímicas, introducir la bolsa con la pila de células electroquímicas en un horno de secado, dejar reposar la bolsa en el horno de secado durante un tiempo definido, transferir las bolsas secas a un puesto de carga electrolítica, cargar la bolsa con electrolito y sellar completamente la bolsa, este método difiere del estado de la técnica conocida en el que las etapas de fabricación se realizan bajo condiciones ambientales de fabricación normales, y solo se realizan las etapas de fabricación críticas seleccionadas bajo condiciones de espacios secos, en el que las etapas de fabricación críticas seleccionadas comprenden las etapas de introducir, dejar reposar y retirar las bolsas del horno de secado, en el que, adicionalmente, la etapa de fabricación de cargar la bolsa con electrolito se realiza bajo condiciones de espacios secos, en las que la bolsa se transfiere del horno de secado al puesto de carga a través de un túnel bajo condiciones de espacios secos.

55 Este método permite efectivamente la fabricación de células de litio de gran formato que se pueden manipular en un ambiente de trabajo normal, en el que no se necesitan espacios secos, dado que solo las partes críticas del proceso de fabricación se mantienen en condiciones de espacios secos con el ambiente de espacio seco restringido solamente a las máquinas seleccionadas, tales como el horno de secado y/o la estación de carga electrolítica, que se mantiene bajo gas inerte o aire seco.

60 La fracción definida de etapas de fabricación comprende introducir en, dejar reposar dentro de, y transferir la bolsa del horno de secado, pero incluye también cargar la bolsa con electrolito. El horno de secado tiene un intervalo de temperatura de hasta 200 °C, pero se mantiene normalmente a 120 °C. El intervalo de presión va de 0 a 400 mbar abs., con normalmente 50 mbar abs., constante o variable. Finalmente, el tiempo de secado varía de 1 hora a 100 horas, pero sigue siendo normalmente entre 12 horas y 48 horas.

Bajo esas condiciones el agua, que puede ser agua adhesiva, porosa o cristalina, se difundirá de las células.

El horno puede consistir en una cámara central que se construye para la tecnología de vacío. Su forma es irrelevante. El concepto puede ser modular. Para llevar las células dentro y fuera del horno de secado, se pueden proporcionar dos esclusas de ventilación.

Dentro del horno de secado, las células se pueden almacenar en cualquier manera conveniente y se pueden mover durante el secado o no.

En otra realización preferida, las bolsas se pueden mover continuamente a través del proceso de fabricación.

Se puede señalar que la extracción de agua es un problema particular con células de litio de gran formato, ya que la extracción de agua se hace cada vez más difícil con células de grandes formatos. Una célula de litio de gran formato se puede considerar como una célula de litio con una dimensión de aproximadamente 10 cm o más en al menos una dirección. Sin embargo, la dimensión puede ser mucho mayor. Un ejemplo típico de una célula de litio de gran formato puede tener dimensiones correspondientes al formato DIN A5 o más grande, pero los posibles formatos no se limitan a una relación de longitud-anchura específica. Una célula de litio de gran formato comprende normalmente al menos dos electrodos, un ánodo y un cátodo, y un separador dispuesto entre el ánodo y el cátodo. En una configuración bi-celular, una célula de litio de gran formato comprende normalmente un ánodo de doble cara, dos separadores dispuestos a ambos lados del ánodo y dos cátodos o un cátodo de doble cara, dos separadores dispuestos a ambos lados del cátodo y dos ánodos. Cada electrodo comprende un colector, por ejemplo en forma de una lámina de metal y un material de electrodo activo. Una gran variedad de materiales colectores, de materiales de los electrodos activos y de materiales separadores es conocida en la técnica. La invención no se limita a un material específico o a una combinación de materiales. La anchura del hueco entre los colectores es normalmente menor que 1 mm. La distancia de difusión lateral típica de la mitad del electrodo al borde es entre 10 y 20 cm. La diana es tener la célula en un estado seco homogéneo.

Para mejorar el secado, se puede aplicar un efecto especial de "bombeo de vapor de agua fuera de la célula". Se aplican cambios de presión en el horno. Por ejemplo, la presión se reduce a 200 mbar abs. Después de un cierto tiempo, habrá un equilibrio en relación con la presión de vapor de agua en la estructura. Una parte determinada se difunde fuera de la célula, a pesar de que este es un proceso lento. Para mejorar el transporte de agua, la presión en el horno se reduce y el vapor de agua se transporta fuera de la célula. La repetición de este ciclo conduce a un contenido de agua gradualmente menor en la célula.

Por otra parte, el proceso de secado no debe conducir a un secado completo en lo absoluto. Un pequeño resto de agua puede permanecer en la célula. Este puede ser, por ejemplo, 300 ppm. Esta agua residual se reduce a un valor de < 30 ppm más adelante mediante la carga electrolítica.

El método propuesto se puede utilizar para cualquier material de la tecnología de baterías de litio, incluyendo cualquier material de ánodo, cualquier material de cátodo, cualquier material separador y cualquier electrolito aplicable en la tecnología de baterías de litio.

Otros elementos y características se pueden tomar de la siguiente descripción no limitativa de las realizaciones preferidas del método y del horno de secado utilizados en las mismas, con referencia a las figuras adjuntas, mostrando en:

- La Figura 1 la vista esquemática de un horno de secado al vacío redondo; y
- La Figura 2 la vista esquemática de un concepto modular para un horno de secado, con tubos de vacío.

En la Figura 1 se muestra la vista esquemática de un horno de secado al vacío redondo 2, con un cilindro de horno 4 que está cerrado en la parte inferior, pero abierto en la parte superior, y una tapa 6 del horno, para cerrar el cilindro de horno 4 de manera hermética.

En el fondo, un tubo de entrada 8 se muestra y en primer plano un tubo de salida similar 10, a través del que las bandejas (no mostradas) con células de batería de litio 12 se pueden introducir en el cilindro de horno 4. En esta realización particular, los rayos con las células de batería se mueven dentro y fuera del cilindro de horno sobre una correa móvil continuo 14, que podría, por supuesto, reemplazarse por cualquier otro medio para mover las células de batería dentro y fuera del horno 2.

Las células de baterías de litio de gran formato de la Figura 1 que se mueven dentro y fuera del horno 2, comprenden una pila de electrodos que se han introducido en una bolsa, que se sella parcialmente al entrar en el horno de secado 2.

En la realización mostrada en la Figura 1, las bolsas parcialmente selladas, con las pilas de electrodos que forman las células de batería, se mueven lentamente entre la correa móvil 14 que entra en el horno 2 a través del tubo de entrada 8, y la correa 14, que abandona el horno a través del tubo de salida 10 en una manera de tiempo controlado

a una temperatura de 120 °C, a una presión de 50 mbar abs., que puede ser constante o variable, durante un tiempo de secado de entre 12 horas y 48 horas.

5 En la Figura 2 se muestra la vista esquemática de un concepto modular para un horno de secado 16, que consiste en tubos de vacío 18. Como se puede observar en el fondo de la Figura 2, las células de batería 12 se mueven de nuevo en correas móviles 14 dentro el horno 16, es decir, los tubos de vacío 18, a través de una esclusa de entrada 20 que tiene una puerta de entrada 22 y una puerta de salida 24. Las células de batería 12 se mueven después a través de los tubos de vacío 18 del horno 16 durante un tiempo definido, como se ha descrito ya anteriormente con referencia a la Figura 1, y dejan el horno a través de otra esclusa de salida 26, que tiene una puerta de entrada 28 y una puerta de salida 30.

10 Desde la puerta de salida 30, las células de batería secas se mueven a través de un túnel de transferencia 32, que se mantiene bajo una atmósfera seca por medio de un gas inerte o aire seco, a un puesto de Carga Electrolítica 34, que en la realización mostrada en la Figura 2 es un compartimento de vidrio que se mantiene bajo una atmósfera seca también.

15 Desde este puesto de Carga Electrolítica 34, las células de batería se mueven a un puesto de manipulación 36.

20 En la configuración de la Figura 2 solo el horno 16, el túnel de transferencia 32 y el puesto de Carga Electrolítica 34 se mantienen bajo condiciones de espacios secos de modo que ya no hay necesidad de construir espacios secos de tamaño completo en el que se fabrican los paquetes de baterías.

REIVINDICACIONES

1. Método para la fabricación de paquetes de baterías de litio de gran formato, que comprende las etapas de:

- 5 proporcionar una o más células electroquímicas;
introducir las una o más células electroquímicas en una bolsa;
sellar parcialmente la bolsa con las una o más células electroquímicas;
introducir la bolsa con las una o más células electroquímicas en un horno de secado;
dejar reposar la bolsa en un horno de secado durante un tiempo definido;
- 10 retirar la bolsa del horno de secado;
transferir la bolsa seca a un puesto de carga electrolítica;
cargar la bolsa con electrolito; y
sellar la bolsa,
- 15 en el que las etapas de fabricación se realizan bajo condiciones ambientales de fabricación normales, y solo las etapas de fabricación críticas seleccionadas se realizan bajo condiciones de espacios secos,
en el que las etapas de fabricación críticas seleccionadas comprenden las etapas de introducir, dejar reposar y retirar la bolsa del horno de secado,
en el que, adicionalmente, la etapa de fabricación de cargar la bolsa con electrolito se realiza bajo condiciones de espacios secos,
- 20 en el que la bolsa se transfiere del horno de secado al puesto de carga a través de un túnel bajo condiciones de espacios secos.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las bolsas se mueven continuamente a través del proceso de fabricación.

- 25 3. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las bolsas se mueven por lotes a través del proceso de fabricación.

30 4. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las condiciones de espacios secos se mantienen por medio de un gas seco o aire seco.

35 5. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el horno de secado se mantiene bajo vacío y en el que las etapas de introducir la bolsa en y retirar la bolsa del horno de secado se realizan a través de esclusas de ventilación respectivas.

6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada una de las una o más células electroquímicas comprende al menos dos electrodos y al menos un separador.

40 7. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el vacío dentro del horno de secado se varía durante el tiempo en que se deja reposar la bolsa dentro del horno, para lograr un efecto de bombeo.

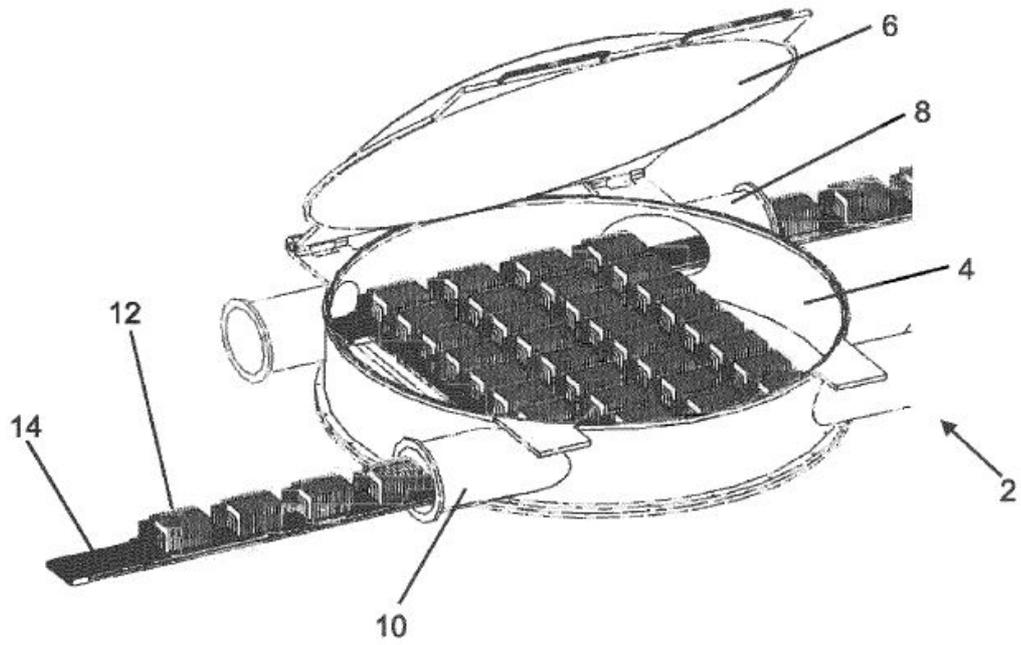


Fig. 1

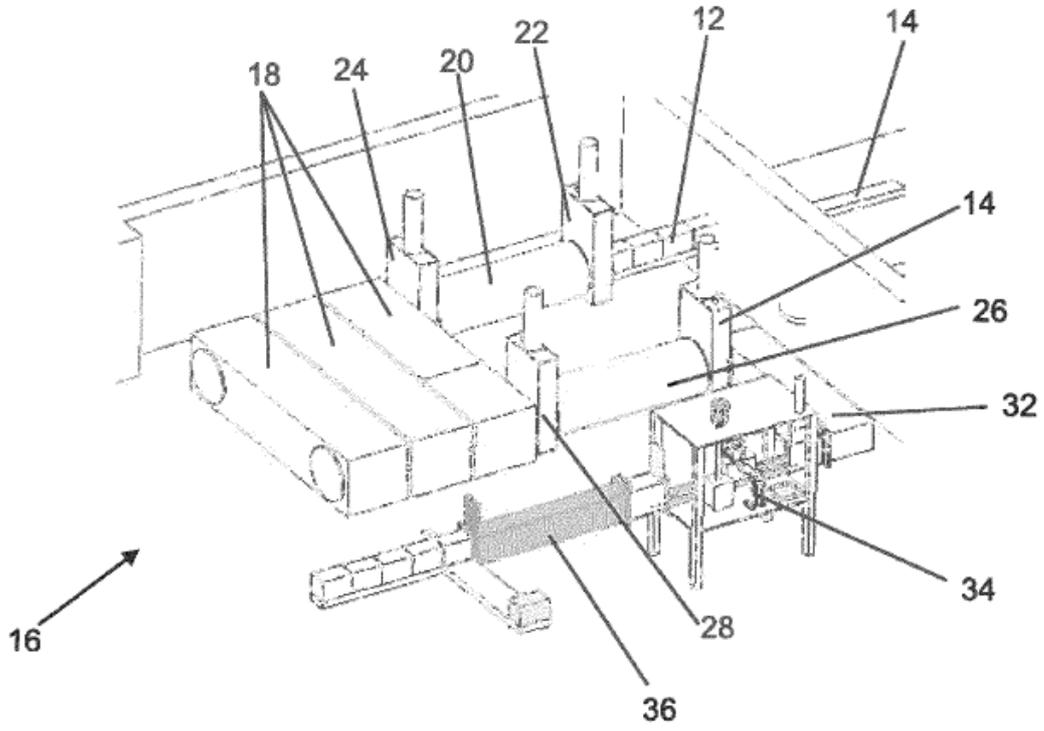


Fig. 2