

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 656**

51 Int. Cl.:

**H01M 2/16** (2006.01)

**H01M 10/42** (2006.01)

**H01M 10/0525** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.05.2011 PCT/FR2011/051190**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2011 WO11148100**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2011 E 11727268 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 2577772**

54 Título: **Batería de litio protegida contra la intrusión de elementos puntiagudos**

30 Prioridad:

**27.05.2010 FR 1054057**

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

**28.04.2017**

73 Titular/es:

**BLUE SOLUTIONS (100.0%)  
Odet  
29500 Ergué Gabéric, FR**

72 Inventor/es:

**DESCHAMPS, MARC**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 610 656 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

Batería de litio protegida contra la intrusión de elementos puntiagudos

5 La presente invención se refiere a una batería que funciona por circulación reversible de iones de litio entre los electrodos a través del electrolito, teniendo dicha batería una seguridad de funcionamiento mejorada.

10 Una batería que funciona por circulación de iones de litio comprende al menos un electrodo negativo y al menos un electrodo positivo separado por un electrolito. En dicha batería, el electrolito comprende una sal de litio en solución en un disolvente de solvatación líquido, un disolvente sólido polímero o un disolvente gel en el que la sal es fácilmente separable; el electrodo positivo está constituido por un colector de corriente que soporta un material de electrodo que contiene al menos una materia activa de electrodo positivo capaz de insertar unos iones de litio de manera reversible; el electrodo negativo está constituido por una hoja de litio metálico (eventualmente superpuesta por un colector de corriente), de una aleación de litio o de un compuesto intermetálico de litio (batería de litio), o por un colector de corriente que soporta un material de electrodo que contiene al menos una materia activa de electrodo negativa capaz de insertar unos iones de litio de manera reversible (batería de iones de litio).

15 Las baterías de litio o de iones de litio pueden estar constituidas por un número muy alto de baterías elementales, estando cada una de las baterías elementales constituida por una película de electrodo negativo, una película de electrolito y una película de electrodo positivo, teniendo dichas películas en general un grosor de entre 10 y 100  $\mu\text{m}$ . Estas baterías se elaboran generalmente ensamblando un cierto número de baterías elementales en paralelo uniendo entre sí los electrodos positivos para formar un polo positivo, y los electrodos negativos para formar un polo negativo, después, ensamblando en serie los grupos de baterías elementales ensambladas en paralelo, uniendo el polo de un grupo al polo de signo opuesto de otro grupo. A título de ejemplo, se puede considerar ensamblar algunos centenares de grupos que comprenden cada uno hasta un centenar de baterías elementales.

20 Debido a su constitución en forma de películas delgadas, estas baterías son sensibles al aplastamiento o a la penetración de elementos puntiagudos. Durante un aplastamiento o la penetración de un elemento puntiagudo, puede producirse un cortocircuito por contacto directo entre los colectores de corriente, o entre un colector de corriente y el elemento penetrante si es conductor. El cortocircuito puede provocar un incendio.

25 El documento US2008/241674 A describe un ensamblaje elemental PEN, para una batería de tipo "litio-ión", que tiene una capa de caucho en contacto con al menos uno de los electrodos; el ensamblaje PEN está enrollado para formar una batería.

30 El documento JP 2000/021386 A describe un ensamblaje PEN que utiliza una película de protección con un alargamiento elevado.

35 El objetivo de la presente invención es proporcionar una batería cuya seguridad de funcionamiento se mejora durante un aplastamiento o la penetración de elementos puntiagudos, impidiendo que, durante un aplastamiento de la batería, dos electrodos sucesivos de signo opuesto estén en contacto, y que, durante la penetración de un elemento metálico en una de las caras de la batería, dicho elemento metálico esté en contacto con dos electrodos sucesivos de signo opuesto. Este objetivo se alcanza por la aposición de películas elásticas sobre al menos algunos electrodos.

40 Una batería según la invención está constituida por una batería elemental PEN que comprende una película de electrolito E que contiene una sal de litio entre una película P que forma un electrodo positivo y una película N que forma un electrodo negativo, o por un apilamiento de baterías elementales PEN que comprende dos baterías elementales terminales entre las cuales están eventualmente dispuestas una o varias baterías elementales intermedias. Dicha batería se caracteriza por que comprende al menos dos películas protectoras Fp constituidas por un material elástico, estando al menos uno de los electrodos de la batería elemental o de cada batería terminal en contacto con una película protectora Fp constituida de un material elástico.

45 En particular, la batería comprende al menos dos películas protectoras Fp constituidas de un material elástico que tiene un alargamiento a la ruptura designado por  $a_{me}$  y un grosor designado por  $e_{me}$ , al menos una de dichas películas protectoras Fp está en contacto con una capa de conexión de un electrodo que tiene un grosor  $e_{max}$ , teniendo dicha película un grosor  $e_{me}$  tal que  $e_{me} > e_{max}/a_{me}$ .

50 Así, durante la penetración de un elemento puntiagudo por una cualquiera de las caras de la batería, el estiramiento de la película protectora por el elemento penetrante impide el contacto entre el elemento penetrante y los electrodos.

55 En el sentido de la presente invención, se entiende por "electrodo positivo" y "electrodo negativo", el conjunto formado por una capa de electrodo y un colector de corriente cuando la batería comprende tal colector. La capa de conexión es la capa del electrodo que asegura la conexión del electrodo con un circuito eléctrico externo. Así, cuando se indica que la película protectora está en contacto con una capa de conexión de un electrodo, esto subentiende que la película protectora está en contacto con la capa de electrodo en sí, cuando el electrodo está

desprovisto de colector de corriente, en particular cuando esta capa está realizada de una película metálica, o el colector de corriente, cuando el electrodo comprende tal colector.

5 En una batería según la invención que comprende una sola batería elemental PEN, al menos una de las caras de cada electrodo está en contacto con dicha película protectora  $F_p$ .

10 En el presente texto, "batería terminal" designa una batería elemental situada en la cara exterior de una batería constituida por un apilamiento de varias baterías elementales, y "batería intermedia" designa una batería elemental que no es una batería terminal en el apilamiento. "Electrodo terminal" designa un electrodo situado en la cara exterior de una batería terminal. Los dos electrodos de una batería constituida por una única batería elemental son considerados como unos electrodos terminales. "Cara exterior" de un electrodo terminal designa la cara de dicho electrodo que está en el lado opuesto al que está frente a una película de electrolito.

15 Una película que forma un electrodo o un electrolito en una batería según la invención tiene generalmente un grosor que varía de 10  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ . Cuando el electrolito es un electrolito líquido, éste impregna un separador colocado entre un electrodo negativo y un electrodo positivo.

Según una forma de realización preferida de la invención, el electrolito es un electrolito sólido.

20 En una batería según la invención, el número de baterías elementales puede ser muy elevado. Las baterías elementales están generalmente ensambladas en paralelo, después los grupos de baterías ensambladas en paralelo son ensamblados en serie. En un ensamblaje en paralelo, cada electrodo de una batería elemental está unido al electrodo de mismo signo de una batería elemental adyacente. En un ensamblaje en serie, cada electrodo de una batería elemental (o de un grupo de baterías elementales unidas en paralelo) está unido al electrodo de signo opuesto de una batería elemental adyacente (o de un grupo de baterías elementales unidas en paralelo). Una batería según la invención está preferentemente en forma de un ensamblaje en serie de algunos centenares de grupos que comprenden cada uno hasta un centenar de baterías elementales montadas en paralelo. Se puede así considerar de 1 a 500 grupos constituidos cada uno de 1 a 200 baterías elementales, más particularmente de 10 a 400 grupos constituidos cada uno de 5 a 150 baterías elementales.

30 En una batería según la invención, un electrodo positivo está constituido de un colector de corriente que lleva una película de materia activa de electrodo positivo capaz de insertar unos iones de litio de manera reversible. En una batería denominada "de litio", un electrodo negativo está constituido por una película de un material metálico seleccionado entre el litio, las aleaciones de litio y los compuestos intermetálicos de litio. En una batería denominada "litio-ión" el electrodo negativo está constituido por un colector de corriente que lleva una película de materia activa de electrodo negativo capaz de insertar unos iones de litio de manera reversible.

40 Cuando un electrodo está constituido por un colector de corriente que lleva una materia activa, la película protectora está colocada entre el colector de corriente y la película de materia activa. En el caso de ánodo constituido de una película metálica (litio, aleación de litio, compuesto intermetálico de litio), la película protectora se aplica sobre dicha película metálica.

45 En una configuración particularmente preferida de una batería constituida por un apilamiento de múltiples baterías elementales PEN, las baterías elementales están apiladas de tal manera que:

- los electrodos positivos de dos baterías elementales adyacentes están reunidos en uno solo y formados por un colector de corriente único que lleva una película de materia activa de electrodo positivo sobre cada una de sus caras;

50 - los electrodos negativos de dos baterías elementales adyacentes están reunidos en uno solo y formados o bien por un colector de corriente único que lleva una película de materia activa de electrodo negativo sobre cada una de sus caras; o bien por una película de un material metálico seleccionado entre el litio, las aleaciones de litio y los compuestos intermetálicos de litio;

55 - un electrodo terminal positivo está constituido por un colector de corriente que lleva una materia activa de electrodo positivo sobre una de sus caras;

60 - un electrodo terminal negativo está constituido o bien de un colector de corriente que lleva una materia activa de electrodo negativo sobre una de sus caras, o bien por una película de un material metálico seleccionado entre el litio, las aleaciones de litio y los compuestos intermetálicos de litio.

65 Cuando una batería según la invención comprende únicamente unas películas protectoras  $F_p$  sobre una de las caras de cada uno de los electrodos terminales, el material elástico que forma las películas protectoras tiene preferiblemente un alargamiento a la ruptura  $a_{me}$  y un grosor  $e_{me}$  tales que  $e_{me} \geq e_{\text{max-Tot}}/a_{me}$ , siendo  $e_{\text{max-Tot}}$  el grosor de las baterías elementales entre dichas películas protectoras  $F_p$ .

Cuando una batería según la invención comprende múltiples baterías elementales, la interposición de varias películas protectoras en las baterías elementales intermedias permite la utilización de un material cuya elasticidad puede ser más bajo que en el caso en el que la batería comprende únicamente una película protectora sobre cada uno de los dos electrodos terminales. Este resultado se puede obtener según varias variantes.

5 Una primera variante de protección de una batería, denominada variante mínima, tiene como objetivo impedir el contacto entre unos electrodos de signo opuesto, directamente o por medio de un elemento puntiagudo penetrante.

10 Una segunda variante de protección de una batería, denominada variante óptima, tiene como objetivo impedir el contacto entre todos los electrodos, directamente o por medio de un elemento puntiagudo penetrante.

En una batería de iones de litio, el objetivo es impedir el contacto entre un elemento penetrante y los colectores de corriente de los electrodos.

15 La variante mínima de protección en una batería con iones de litio puede ser realizada según dos modos de realización.

20 En un primer modo de realización, se coloca una película protectora sobre cada cara del colector de corriente de cada electrodo de un signo dado, por ejemplo en cada cara unos colectores de corriente de los electrodos positivos cuando los electrodos terminales son unos electrodos positivos, seleccionando un material y un grosor de películas tales que  $e_{me} \geq e_{max}/a_{me}$ , siendo  $e_{max}$  al menos igual al grosor de un colector de corriente. Durante la penetración de un elemento puntiagudo conductor por cualquiera de las caras de la batería, el elemento conductor estira cada película protectora con el fin de ocultar el canto de la película que forma el colector de corriente colocado aguas abajo de la película protectora, "aguas abajo" se entiende con respecto al sentido de penetración de un elemento puntiagudo conductor. El elemento penetrante está así aislado de los colectores de corriente positiva, de manera que no forma una conexión entre unos colectores de signo opuesto. Por supuesto, el resultado será análogo si los electrodos terminales son unos electrodos negativos, estando entonces las películas fijadas sobre los colectores de corriente de los electrodos negativos.

30 En un segundo modo de realización, se coloca una película protectora sobre la cara aguas arriba de los colectores de corriente positivos, y sobre la cara aguas abajo de los colectores de corrientes negativos, "aguas arriba" y "aguas abajo" se entienden con respecto al sentido de penetración de un elemento puntiagudo conductor, seleccionando un material y un grosor de película tales que  $e_{me} \geq e_{max}/a_{me}$ , siendo  $e_{max}$  al menos igual al grosor de un colector de corriente. Cuando un elemento penetra por la cara aguas arriba de los colectores de corriente positivos, estira la película protectora de estos colectores de corriente con el fin de ocultar el canto de los colectores de corriente positivos aguas abajo de la película protectora, y estira la película protectora asociada a los colectores de corriente negativos. Cuando un elemento penetra por la cara opuesta de la batería, estira la película protectora de los colectores de corriente negativos con el fin de ocultar el canto de los colectores de corriente negativos aguas abajo de las películas protectoras, y estira además las películas asociadas a los colectores positivos.

40 La variante óptima en una batería de iones de litio se puede realizar según diversos modos de realización.

45 En un primer modo de realización, se fija una película protectora sobre al menos una de las caras del colector de corriente de cada electrodo terminal, seleccionando un material y un grosor de película tales que  $e_{me} \geq e_{max-Tot}/a_{me}$ , siendo  $e_{max-Tot}$  al menos igual al grosor del conjunto de las baterías elementales superpuestas.

50 En un segundo modo de realización, se coloca una película protectora sobre cada cara del colector de corriente de cada electrodo de un signo dado, por ejemplo sobre cada cara de los colectores de corriente de los electrodos positivos, seleccionando un material y un grosor de película tales que  $e_{me} \geq e_{max-Tot} / a_{me}$ ,  $/ a_{me}$ , siendo  $e_{max-Tot}$  al menos igual al grosor de una batería elemental. Durante la penetración de un elemento puntiagudo conductor por una cualquiera de las caras de la batería, el elemento conductor estira cada película protectora con el fin de ocultar el canto de las películas que forman una batería elemental, incluyendo el canto de los dos colectores de corriente de signo opuesto sucesivos. El elemento penetrante se aísla así de todos los colectores de corriente. Por supuesto, el resultado será análogo si las películas protectoras se fijan sobre los colectores de corriente de los electrodos negativos.

55 En un tercer modo realización, se coloca una película protectora sobre la cara aguas arriba de los colectores de corriente positivos, y sobre la cara aguas abajo de los colectores de corriente negativos, "aguas arriba" y "aguas abajo" se entienden con respecto al sentido de penetración de un elemento puntiagudo conductor, seleccionando un material y un grosor de película tales que  $e_{me} \geq e_{max-Tot} / a_{me}$ , siendo  $e_{max-Tot}$  al menos igual al grosor de una batería elemental. Cuando un elemento puntiagudo penetra por la cara aguas arriba de los colectores de corriente positivos, estira la película protectora de estos colectores de corriente con el fin de ocultar el canto de las películas que forman una batería elemental, incluyendo el canto de los dos colectores de corriente de signo opuesto sucesivos, y estira la película protectora asociada a los colectores de corriente negativos. Cuando un elemento penetra por la cara opuesta de la batería, estira la película protectora de los colectores de corriente negativos con el fin de ocultar el

canto de las películas que forman una batería elemental, incluyendo el canto de los dos colectores de corriente de signo opuesto sucesivos, y estira además las películas asociadas a los colectores positivos.

5 En una batería de litio, el objetivo es impedir el contacto entre un elemento penetrante, el colector de corriente de los electrodos positivos y la película metálica que forma los electrodos negativos. Durante la penetración de un elemento puntiagudo, el material metálico que forma un electrodo negativo puede fluir de manera más o menos elevada según su grado de ductilidad. La fluencia será más importante para una película de litio que para una película de una aleación de litio.

10 En la variante mínima de protección de una batería de litio, las películas protectoras tienen como objetivo impedir el contacto entre un elemento penetrante conductor y los colectores de corriente de los electrodos positivos y las películas metálicas (litio, aleación de litio, compuesto intermetálico de litio) que forma los electrodos negativos, teniendo en cuenta la fluencia eventual de estas películas metálicas durante la penetración de un elemento puntiagudo. Esta variante se puede realizar según diversos modos de realización.

15 En un primer modo de realización, se coloca una película protectora sobre cada cara del colector de corriente de cada electrodo positivo, seleccionando un material y un grosor de película tales que  $e_{me} \geq e_{max}/a_{me}$ , siendo  $e_{max}$  al menos igual al grosor de un colector de corriente del electrodo positivo. Durante la penetración de un elemento puntiagudo conductor por una cualquiera de las caras de la batería, el elemento conductor estira cada película protectora con el fin de ocultar el canto de la película que forma el colector de corriente positivo colocado después de la película protectora. El elemento penetrante se aísla así de los colectores de corriente positivos, de manera que no forma una conexión entre unos colectores de signo opuesto.

20 En un segundo modo de realización, se coloca una película protectora sobre cada cara de cada electrodo negativo, seleccionando un material y un grosor de película tales que  $e_{me} \geq e_{max}/a_{me}$ , siendo  $e_{max}$  al menos igual al grosor del electrodo negativo, teniendo en cuenta la fluencia eventual del material que forma este electrodo negativo, o el grosor del electrolito y del electrodo positivo colocados después de la película protectora.

30 En un tercer modo de realización, se coloca una película protectora sobre la cara aguas arriba de los colectores de corriente positivos, y sobre la cara aguas abajo de los electrodos negativos, "aguas arriba" y "aguas abajo" se entienden con respecto al sentido de penetración de un elemento puntiagudo conductor, seleccionando un material y un grosor de película tales que  $e_{me} \geq e_{max}/a_{me}$ , siendo  $e_{max}$  al menos igual al mayor grosor de entre el grosor de un colector de corriente y el grosor del electrodo negativo, teniendo en cuenta la fluencia eventual del material que la constituye.

35 Protección óptima

40 En la variante óptima de protección de una batería de litio, las películas protectoras tienen como objetivo impedir el contacto entre un elemento penetrante conductor, los colectores de corriente de los electrodos positivos y las películas metálicas que forman los electrodos negativos. Esta variante se puede realizar según diversos modos de realización.

45 Cuando los electrodos terminales son unos electrodos negativos, se fija una película protectora sobre la cara exterior de cada electrodo terminal, seleccionando un material y un grosor de película tales que  $e_{me} \geq e_{max-Tot}/a_{me}$ , siendo  $e_{max-Tot}$  al menos igual al grosor del conjunto de las baterías elementales superpuestas, y se fija una película protectora:

50 - o bien sobre cada una de las caras de los colectores de corriente de los electrodos positivos, seleccionando un material y un grosor de película tales que  $e_{me} \geq e_{max}/a_{me}$ , siendo  $e_{max}$  al menos igual al grosor de un colector de corriente;

55 - o bien sobre cada una de las caras de los electrodos negativos intermedios, seleccionando un material y un grosor de película tales que  $e_{me} \geq e_{max}/a_{me}$ , siendo  $e_{max}$  al menos igual al grosor de un electrodo negativo, teniendo en cuenta la fluencia eventual del material de electrodo negativo.

60 Cuando los electrodos terminales son unos electrodos positivos, se fija una película protectora sobre una de las caras del colector de corriente de cada electrodo terminal, seleccionando un material y un grosor de película tales que  $e_{me} \geq e_{max-Tot}/a_{me}$ , siendo  $e_{max-Tot}$  al menos igual al grosor del conjunto de las baterías elementales superpuestas, y se fija una película protectora:

- o bien sobre cada una de las caras de los colectores de corriente de los electrodos positivos, seleccionando un material y un grosor de película tales que  $e_{me} \geq e_{max}/a_{me}$ , siendo  $e_{max}$  al menos igual al grosor de un colector de corriente;

- o bien sobre cada una de las caras de los electrodos negativos intermedios, seleccionando un material y un grosor de película tales que  $e_{me} \geq e_{max}/a_{me}$ , siendo  $e_{max}$  al menos igual al grosor de un electrodo negativo, teniendo en cuenta la fluencia eventual del material de electrodo negativo.

5 Por supuesto, los diferentes casos pueden ser combinados, entendiéndose que un aumento de la elasticidad del material que forma una película protectora y/o del grosor de la película protectora, y/o un aumento del número de películas protectoras aumenta la seguridad de funcionamiento de la batería. A este respecto, es deseable que el material utilizado para formar las películas protectoras presente un cierto grado de plasticidad, de manera que no se retraiga cuando se rompa después de un estiramiento máximo. Sin embargo, teniendo en cuenta el confinamiento  
10 de los diversos materiales, el riesgo de que la película protectora se retraiga después de alcanzar su estiramiento máximo es bajo, incluso cuando el grado de plasticidad sea débil.

Además de la protección contra la penetración de elementos conductores, la presencia de películas protectoras en las baterías intermedias tiene por efecto, durante el aplastamiento de la batería, impedir el contacto directo entre los colectores de corriente de dos electrodos adyacentes o entre el colector de corriente de un electrodo y la película metálica que constituye un electrodo adyacente. Cuando dos electrodos se acercan bajo el efecto de una presión exterior, la resistencia del cortocircuito que se produce aumenta en gran medida, debido a la presencia de la película protectora y, por consiguiente, la intensidad de la corriente de cortocircuito disminuye en gran medida, lo que mejora la seguridad de funcionamiento de la batería.  
15

20 Cuando una película Fp está colocada sobre la cara exterior de un electrodo terminal, está ventajosamente constituida por un material de elastómero tal como, por ejemplo, el caucho natural, el poliisopreno, el polibutadieno, los copolímeros butadieno-estireno (SBR) o butadieno-acrilonitrilo (NBR).

25 La presencia de una película de protección externa es particularmente útil para una batería según la invención, constituida de varios grupos de baterías elementales ensambladas en paralelo, estando dichos grupos ensamblados en serie.

30 Cuando la película protectora Fp es una película interna (es decir una película que no está colocada en la cara externa de un electrodo terminal), está en contacto con un electrodo. Cuando el electrodo es una película de un material metálico, la película protectora Fp está colocada entre dicha película de material metálico y la película que forma el electrolito. Cuando el electrodo está constituido de un colector de corriente que lleva una película de materia activa de electrodo, la película protectora Fp está colocada entre el colector de corriente y la película de materia activa de electrodo.  
35

Una película protectora interna está constituida por un material que tiene una conducción electrónica C1 próxima a la conductividad electrónica C2 del material de electrodo con el que está en contacto y muy inferior a la conductividad electrónica C3 del colector de corriente. Las conductividades C1, C2 y C3 son preferentemente tales que  $0,5 \leq C1/C2 \leq 2$ , y  $C2 \leq C3/100$ .  
40

El material que constituye la película protectora es un material de polímero elástico que no interrumpa el funcionamiento de la batería, siendo dicho material estable en el campo de potencial y de temperatura en el que la batería funciona. Dicho material de polímero comprende esencialmente al menos un polímero, un agente de conducción electrónico y eventualmente una o varias cargas.  
45

El polímero puede ser un polímero de fluorovinilideno (PVDF), un copolímero de fluorovinilideno y de hexafluoropropileno (PVDF-HFP), un copolímero estireno/butadieno (SBR), un polímero de óxido de etileno (POE), un copolímero de óxido de etileno, o una mezcla de estos polímeros.

50 El agente de conducción electrónico puede ser, por ejemplo, negro de carbono, negro de acetileno, grafito eventualmente en forma expandida, o carbono en forma de nanotubos.

Una película de protección interna constituida por un material que no contiene sal de litio y en el que el polímero no es un polímero de solvatación confiere una protección contra los cortocircuitos y una protección química. Con este objetivo, el polímero de la película de protección interna se selecciona preferentemente entre los polímeros de fluorovinilideno (PVDF), los copolímeros de fluorovinilideno y de hexafluoropropileno (PVDF-HFP), y los copolímeros estireno/butadieno (SBR).  
55

60 En una batería según la invención, un electrodo positivo está constituida por un colector de corriente que lleva una película de material de electrodo en una de sus caras o en sus dos caras.

El colector de corriente del electrodo positivo puede ser una película de aluminio o de titanio, eventualmente revestida de una película anticorrosión. La película anticorrosión puede ser una película de material de polímero que contiene una carga conductora electrónica. El polímero se puede seleccionar entre los polímeros fluorados (por ejemplo un polifluoro de polivinilideno PVDF, o un poli tetrafluoroetileno PTFE) y los polímeros acrílicos. La carga conductora electrónica se puede seleccionar entre el negro de carbono, el negro de acetileno, el grafito, los  
65

nanotubos de carbono. El grosor de la película anticorrosión representa preferentemente como máximo un 25% del grosor de la hoja metálica que forma el colector.

5 El material de electrodo positivo comprende al menos una materia activa de electrodo positivo. Está preferentemente en forma de un material compuesto de electrodo que contiene además de la materia activa de electrodo, al menos uno de los constituyentes siguientes: agente de conducción iónico, agente de conducción electrónico, aglutinante.

10 La materia activa del electrodo positivo se puede seleccionar en particular entre  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ,  $0 < x < 4$ ,  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ( $0 < x < 3$ ,  $0 < n < 2$ ),  $\text{LiFePO}_4$ , los fosfatos y los sulfatos de hierro hidratados o no, los fosfatos y los sulfatos de vanadilo hidratados o no [por ejemplo  $\text{VOSO}_4$  y  $\text{Li}_x\text{VOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < n < 3$ ,  $0 < x < 2$ )],  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , los compuestos derivados de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtenidos por sustitución, preferentemente por Al, Ni y Co,  $\text{LiMnO}_2$ , los compuestos derivados de  $\text{LiMnO}_2$  obtenidos por sustitución, preferentemente por Al, Ni y Co,  $\text{LiCoO}_2$ , los compuestos derivados de  $\text{LiCoO}_2$  obtenidos por sustitución, preferentemente por Al, Ti, Mg, Ni y Mn [por ejemplo  $\text{LiAl}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ , ( $x < 0,5$ ,  $y < 1$ )]. El fosfato  $\text{LiFePO}_4$  es particularmente preferido.

15 El agente de conducción electrónico del material compuesto de electrodo positivo puede ser carbono, en particular negro de carbono, negro de acetileno, grafito, nanotubos de carbono, o una mezcla de estos compuestos.

20 El agente de conducción iónico del material compuesto de electrodo positivo es una sal de litio, preferentemente la del electrolito.

25 El aglutinante del material compuesto de electrodo positivo es un aglutinante orgánico estable electroquímicamente en el campo de funcionamiento del electrodo positivo. A título de ejemplo, se pueden citar los homopolímeros del fluoruro de polivinilideno o un copolímero etileno propileno dieno. Se prefiere particularmente un poli(fluoruro de polivinilideno). Cuando el electrolito es un electrolito polímero, se puede utilizar ventajosamente como aglutinante un polímero análogo al del electrolito.

30 Un electrodo compuesto positivo puede ser elaborado introduciendo en un disolvente volátil, la materia activa y, llegado el caso, el aglutinante y/o el agente de conducción electrónico y/o el agente de conducción iónico, extendiendo la mezcla así obtenida sobre un disco de metal que sirve de colector, después evaporando el disolvente en caliente bajo atmósfera de nitrógeno. Un electrodo positivo puede además ser realizado por extrusión.

35 En una batería según la invención, del tipo "batería de litio", el electrodo negativo puede ser una película de litio, de un compuesto intermetálico o de una aleación de litio seleccionado por ejemplo entre las aleaciones  $\beta$ -LiAl,  $\gamma$ -LiAl, Li-Pb (por ejemplo  $\text{Li}_7\text{Pb}_2$ ), Li-Cd-Pb, Li-Sn, Li-Sn-Cd, Li-Si, Li-Sn en diferentes matrices, en particular unas matrices oxigenadas o unas matrices metálicas (por ejemplo Cu, Ni, Fe, Fe-C), Li-Al-Mn). El grosor de la película es preferentemente de entre 10 y 100  $\mu\text{m}$ .

40 Cuando la batería comprende varias baterías elementales en las que los electrodos negativos están constituidos por unas películas de material metálico, en particular litio, es indispensable que una película protectora esté interpuesta entre cada colector de corriente de electrodo positivo y la película de material metálico más próxima.

En una batería de litio metal, LiTFSI es particularmente preferido como sal de litio para el electrolito.

45 En una batería según la invención de tipo "batería de iones de litio", el electrodo negativo está constituido por un colector de corriente que lleva una película de material de electrodo negativo.

50 El colector de corriente puede estar constituido por una película de cobre, una película de níquel, una película de titanio o una película de acero.

55 El material de electrodo negativo comprende al menos una materia activa de electrodo negativo. Está preferentemente en forma de un material compuesto que contiene además de la materia activa de electrodo negativo, al menos uno de los constituyentes siguientes: agente de conducción iónico, agente de conducción electrónico, aglutinante.

60 La materia activa del electrodo negativo es un material capaz de insertar de manera reversible unos iones de litio de bajo potencial redox, siendo dicho material litiado durante una etapa preliminar. El material de inserción se puede seleccionar entre los materiales carbonados, naturales o de síntesis. Estos materiales carbonados pueden ser, por ejemplo un coque de petróleo, un grafito, un triquito de grafito, una fibra de carbono, un mesocarbono microgranos, (designado habitualmente por "meso carbon micro bead", un coque de alquitrán (designado habitualmente por "pitch coke"), un coque aguja (designado habitualmente por "needle coke"). El material de inserción puede además ser seleccionado entre los óxidos tales como, por ejemplo,  $\text{Li}_x\text{MoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{WO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  o entre los sulfuros tales como, por ejemplo  $\text{Li}_9\text{Mo}_6\text{S}_6$  y  $\text{LiTiS}_2$  o entre los oxisulfuros. Se pueden utilizar también unos compuestos que permiten almacenar reversiblemente el litio de bajo potencial, tales como vanadatos amorfos (por ejemplo  $\text{Li}_x\text{NiVO}_4$ ), los nitruros (por ejemplo  $\text{Li}_{2,6-x}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ ,  $\text{Li}_{2+x}\text{FeN}_2$ ,  $\text{Li}_{7+x}\text{MnN}_4$ ), los fosfuros (por ejemplo  $\text{Li}_{9-x}\text{VP}_4$ ), los arseniuros (por ejemplo  $\text{Li}_{9-x}\text{VAs}_4$ ) y los óxidos con descomposición reversible (por ejemplo  $\text{CoO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

El aglutinante del material compuesto de electrodo negativo es un aglutinante orgánico estable electroquímicamente en el campo de funcionamiento del electrodo negativo. A título de ejemplo, se pueden citar los homopolímeros del fluoruro de polivinilideno o un copolímero etileno propileno dieno. Se prefiere particularmente un poli(fluoruro de polivinilideno). Cuando el electrolito es un electrolito polímero, se puede utilizar ventajosamente como aglutinante un polímero análogo al del electrolito.

Un electrodo compuesto negativo puede ser elaborado introduciendo el compuesto carbonado en una solución del aglutinante en un disolvente polar aprótico, extendiendo la mezcla obtenida sobre un disco de metal que sirve de colector, después evaporando el disolvente en caliente bajo atmósfera de nitrógeno. Un electrodo negativo puede además ser elaborado por extrusión.

El agente de conducción electrónico en el material de electrodo negativo puede ser un carbono, en particular negro de carbono, negro de acetileno, grafito, nanotubos de carbono, o una mezcla de estos compuestos.

El agente de conducción iónico del material compuesto de electrodo negativo es una sal de litio, preferentemente la del electrolito.

En una batería con iones de litio, se prefiere particularmente  $\text{LiPF}_6$  como sal de litio para el electrolito.

El electrolito de una batería multicapa según la invención comprende al menos una sal de litio en solución en un disolvente. La sal se puede seleccionar en particular entre  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiBCl}_4\text{O}_8$ ,  $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ , las bisperfluoroalquilo sulfonimiduras de litio (en particular el bis(trifluorometil)sulfonimidura de litio  $\text{LiTFSI}$ ), y el bis- o tris-(perfluoroalil)sulfonilmetidos de litio.

El disolvente puede ser un líquido de solvación, un polímero de solvación sólido eventualmente plastificado por adición de un líquido, o un polímero gel.

Cuando el disolvente del electrolito es un líquido, el electrolito impregna un separador colocado entre los electrodos. El disolvente líquido puede estar constituido por uno o varios compuestos polares apróticos seleccionados entre los carbonatos lineales o cíclicos, los éteres lineales o cíclicos, los ésteres lineales o cíclicos, las sulfonas lineales o cíclicas, las sulfamidas y los nitrilos. El disolvente está constituido preferentemente por al menos dos carbonatos seleccionados entre el carbonato de etileno (EC), el carbonato de propileno, el carbonato de dimetilo (DMC), el carbonato de dietilo y el carbonato de metilo y de etilo. Una batería que tiene un electrolito de disolvente polar aprótico funciona generalmente en un intervalo de temperatura de  $-20^\circ\text{C}$  a  $60^\circ\text{C}$ .

Cuando el electrolito contiene un disolvente polimérico de solvación, dicho polímero se puede seleccionar entre los poliéteres de estructura lineal, en peine o de bloques, que forma o no una red, a base de poli(óxido de etileno); los copolímeros que contienen la unidad óxido de etileno u óxido de propileno o alilglicidiléter; los polifosfazenos; las redes reticuladas a base de polietilenglicol reticulado por unos isocianatos; los copolímeros de oxietileno y de epícloridrina tales como se describen en el documento FR-2 770 034; las redes obtenidas por policondensación y que llevan unos grupos que permiten la incorporación de grupos reticulables. Se pueden citar también los copolímeros de bloques en los que algunos bloques llevan unas funciones que tienen unas propiedades redox. Una batería que tiene un electrolito de disolvente polimérico funciona generalmente en un campo de temperatura de  $50^\circ\text{C}$  a  $120^\circ\text{C}$ .

El disolvente del electrolito puede además ser mezclado con un compuesto líquido aprótico polar seleccionado entre los compuestos polares apróticos citados anteriormente y de un polímero de solvatación. Puede comprender del 2 al 98% en volumen de disolvente líquido, según si se desea un electrolito plastificado con un bajo contenido en compuesto aprótico polar, o un electrolito gelificado con un contenido elevado en compuesto aprótico polar. Cuando el disolvente polimérico del electrolito lleva unas funciones iónicas, la sal de litio es facultativa.

El disolvente del electrolito puede también ser mezclado con un compuesto polar aprótico tal como se ha definido anteriormente o con un polímero de solvatación tal como se ha definido anteriormente, y con un polímero polar no solvatante que comprende unas unidades que contienen al menos un heteroátomo seleccionado entre el azufre, el oxígeno, el nitrógeno y el flúor. Tal polímero no solvatante se puede seleccionar entre los homopolímeros y los copolímeros de acrilonitrilos, los homopolímeros y los copolímeros de fluorovinilideno, y los homopolímeros y copolímeros de N-vinilpirrolidona. El polímero no solvatante puede además ser un polímero que lleva unos sustituyentes iónicos, y en particular una sal de poliperfluoroéter sulfonato (tal como un Nafion<sup>®</sup> antes citado por ejemplo) o una sal de poliestireno sulfonato.

En otro modo de realización, el electrolito de la batería de la presente invención puede ser un sólido conductor inorgánico, seleccionado entre los compuestos designados habitualmente por Lisicon, es decir unas soluciones sólidas  $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_3\text{YO}_4$  (X = Si o Ge o Ti ; Y = P o As o V),  $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_2\text{AO}_4$  (X = Si o Ge o Ti ; A = Mo o S),  $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-LiZO}_2$  (X = Si o Ge o Ti ; Z = Al o Ga o Cr),  $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_2\text{BXO}_4$  (X = Si o Ge o Ti ; B = Ca o Zn),  $\text{LiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiF-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  o  $\text{LiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PON}$ . Una batería de litio que comprende

tal electrolito funciona en un intervalo muy amplio de temperatura, del orden de -20°C a 100°C.

Las figuras 1 a 5 representan, a título de ejemplos, algunos casos particulares de configuración de baterías según la invención.

5 En las diferentes figuras, los mismos índices designan los mismos elementos. La correspondencia entre los índices y los elementos es de la siguiente manera:

- 1 película de litio que constituye un electrodo negativo
- 10 1' colector de corriente de un electrodo negativo
- 1'' película de materia activa de electrodo negativo
- 15 2 película de electrolito
- 3 película de materia activa de electrodo positivo
- 4 colector de corriente de electrodo positivo
- 20 5 clavo
- 6 película protectora para un electrodo positivo
- 25 6' película protectora para un electrodo negativo
- 7 película protectora externa
- 8 recubrimiento producido por estiramiento de una película 6
- 30 8' recubrimiento producido por estiramiento de una película 6'
- 9 recubrimiento por fluencia de una película de litio 1
- 35 10 recubrimiento formado por el estiramiento de una película 7
- 11 contacto eléctrico entre un elemento penetrante conductor y un colector de corriente.

40 La figura 1 representa una vista esquemática de una batería elemental que comprende una película de protección interna 6 y una película de protección externa 7. En esta batería, el electrodo negativo es una película de litio metálico 1 que lleva en su cara externa una película de protección 7. El electrodo positivo comprende un colector de corriente 4 que lleva una película de materia activa de electrodo 3, así como una película protectora 6 colocada entre el colector y la película de materia activa. El electrolito 2 está colocado entre los electrodos. Las figuras 1a y 1b representan esquemáticamente el efecto de la inserción de un clavo 5 del lado del electrodo positivo (figura 1a) y del lado del electrodo negativo (figura 1b). La figura 1a pone en evidencia el estiramiento de la película protectora 6 que forma un recubrimiento 8 del clavo 5 hasta más allá del electrodo negativo 1, y la fluencia de la película de litio 1 que forma un recubrimiento 9. La figura 1b muestra el estiramiento de la película protectora 7 que forma un recubrimiento 10 del clavo, el estiramiento de la película de litio 1 que forma, por sí misma, un recubrimiento 9 a lo largo del clavo del cual está aislado por el recubrimiento 10, y el estiramiento de la película protectora 6 que forma un recubrimiento 8 alrededor del clavo (aislado del revestimiento de litio por el recubrimiento 10) hasta más allá del colector de corriente 4.

55 La figura 2 representa el esquema de una batería de iones de litio que corresponde al segundo modo de realización de una protección mínima. La batería comprende varias baterías elementales. Los dos electrodos terminales son unos electrodos positivos que comprenden cada uno un colector de corriente 4 que lleva una película protectora externa 7 en su cara externa y una película de materia 3 sobre la cara interna. Los electrodos positivos no terminales comprenden cada uno un colector de corriente 4 que lleva una película de materia activa 3 sobre cada una de sus caras. Cada uno de los electrodos negativos está constituido por un colector de corriente 1' que lleva una película 1'' de materia activa sobre cada una de sus caras. Así, una batería elemental intermedia reparte sus colectores de corriente con las dos baterías elementales que le son adyacentes. Las películas 2 representan las películas de electrolito.

60 Los colectores de corriente positivos 4 llevan en sus caras inferiores una película de protección 6. Los colectores de corriente negativos 1' llevan en sus caras superiores una película de protección 6'.

65 Los elementos 5 y 5' son los elementos penetrantes representados en la figura simplemente para indicar un sentido

de penetración.

5 Durante la penetración de un elemento puntiagudo en el sentido indicado por el elemento 5, las películas de protección 6 son estiradas y forman un recubrimiento 8 en el canto de los colectores de corriente positivos 4. Las películas de protección 6' son estiradas y forman un recubrimiento al menos en una parte de las películas de materia activa negativa 1", dejando libre el canto de los colectores de corriente negativos 1'. Por lo tanto, existe un contacto entre el elemento penetrante 5 y los colectores de corriente negativos, pero ningún contacto entre unos colectores de corriente de signo opuesto, ya que los colectores de corriente positivos están protegidos.

10 Durante la penetración de un elemento puntiagudo en el sentido indicado por el elemento 5', las películas de protección 6' son estiradas y forman un recubrimiento 8' en el canto de los colectores de corriente negativos 1'. Las películas de protección 6 son estiradas y forman unos recubrimientos al menos en una parte de las películas de materia activa positiva 3, dejando libre el canto de los colectores de corriente positivos 4. Por lo tanto, existe un contacto entre el elemento penetrante 5 y los colectores de corriente positivos, pero ningún contacto entre unos colectores de corriente de signo opuesto, ya que los colectores de corriente negativos están protegidos.

15 La figura 3 representa una vista esquemática de una batería que comprende varias baterías elementales, en la que los electrodos negativos 1 son unos electrodos de litio, los electrodos terminales son unos electrodos positivos, una película protectora 6 está colocada entre cada colector de corriente 4 de electrodo positivo y la o las películas de materia activa 3 que llevan. Una película protectora 6' está colocada en cada cara de los electrodos negativos. La figura 2 ilustra el efecto de la inserción de un clavo 5, en particular la fluencia de una película de litio 1 que forma un recubrimiento 9 a lo largo del clavo 5, el estiramiento de las películas 6' que forma un recubrimiento 8' y el estiramiento de la película protectora 6 que forma un recubrimiento 8 alrededor del clavo 5 hasta más allá del colector de corriente 4.

20 La figura 4 representa una vista esquemática de una batería que comprende varias baterías elementales, en la que los electrodos negativos 1 son unos electrodos de litio, los electrodos terminales son unos electrodos negativos, una película protectora 6 está colocada entre cada colector de corriente de electrodo positivo 4 y la o las películas de materia activa 3 que llevan. Una película de protección 7 está colocada sobre la cara externa de cada uno de los electrodos terminales. Una película protectora 6' está dispuesta sobre cada cara de cada uno de los electrodos negativos no terminales. La figura 3 ilustra el efecto de la inserción de un clavo 5, en particular el estiramiento de la película 7 que forma un recubrimiento 10 alrededor del clavo, la fluencia de la película de litio 1 que forma un recubrimiento 9 a lo largo del clavo 5 aislado por el recubrimiento 10, el estiramiento de la película 6' que forma un recubrimiento 8' alrededor del clavo para evitar el contacto del litio con la materia activa positiva, y el estiramiento de la película protectora 6 que forma un recubrimiento 8 alrededor del clavo 5 hasta más allá del colector de corriente 4.

25 La figura 5 representa una vista esquemática de una batería que comprende varias baterías elementales en la que los electrodos negativos están constituidos por un colector de corriente 1' y una película 1" de materia activa separados por una película de protección 6', y los electrodos positivos están constituidos por un colector de corriente 4 que lleva una película de materia activa de electrodo 3. Una película de electrolito 2 está colocada entre los electrodos. Una película de protección 7 está colocada en la cara externa de cada uno de los electrodos terminales. Una película protectora 6' está colocada sobre cada cara de cada uno de los electrodos negativos no terminales. La figura 4 ilustra el efecto de inserción de un clavo 5, en particular el estiramiento de la película 7 que forma un recubrimiento 10 alrededor del clavo, el estiramiento de cada película 6' que forma un recubrimiento 8' alrededor del clavo, y el estiramiento de cada película protectora 6 que forma un recubrimiento 8.

Ejemplos

30 La presente invención se describe más en detalles mediante los siguientes ejemplos, a los que no obstante no está limitada.

Se han utilizado los productos siguientes:

- 35 - polímero de óxido de etileno POE, comercializado por Dow Chemical bajo la referencia WSRN750;
- 40 - copolímero de óxido de etileno y de óxido de propileno (OE-OP 90/10) comercializado por Zeon bajo la referencia ZSN-8100;
- 45 - copolímero PVDF/HFP comercializado por Solvay, bajo la referencia 21510;
- 50 - polímero PVDF comercializado por Solvay bajo la referencia 6020;
- 55 - LiTFSI comercializado por la compañía 3M bajo la referencia HQ115;
- 60 - negro de carbono comercializado por Akzo Nobel bajo la referencia Ketjenblack EC600;
- 65

## ES 2 610 656 T3

- LiFePO<sub>4</sub> comercializado por Phostech Litio Inc bajo la referencia P1;
- polímero SBR comercializado por Zeon bajo la denominación Nipol SBR;
- 5 - negro de acetileno comercializado por SN2A bajo la denominación Y200;
- nanotubos de carbono comercializados por ARKEMA bajo la denominación Graphistrength.

### Ejemplo 1

10 Película elástica a base de PVDF-HFP / negro de carbono

Este ejemplo se refiere a una batería multicapa que comprende una batería elemental que tiene una estructura conforme a la representada en la figura 1 (con la excepción de las películas externas 7), y los diferentes  
15 constituyentes son de la siguiente manera:

Electrodo negativo 1:

20 película de litio, grosor: 51  $\mu\text{m}$

Electrolito 2:

25 película de 20  $\mu\text{m}$  constituida de una mezcla de un 49% de polímero POE, un 11% de LiTFSI y un 40% de copolímero PVDF + HFP, (% en peso)

Materia activa de electrodo 3:

30 película de 48  $\mu\text{m}$ , constituida de una mezcla de un 74% de LiFePO<sub>4</sub>, un 1,5% de negro de carbono, un 19,4% de polímero POE, un 5,1% de LiTFSI 5,1%

Película protectora 6:

35 película de 17  $\mu\text{m}$  constituida de una mezcla de copolímero PVDF-HFP, de polímero POE, de LiTFSI, y de negro de carbono, en las proporciones ponderales 37,3%, 42,5%, 13,5%, 6,66%

Colector de corriente 4:

40 película de aluminio de 13  $\mu\text{m}$  revestida a cada lado de una capa anticorrosión de 2  $\mu\text{m}$  (polímero +carbono) es decir al final un grosor de 17  $\mu\text{m}$ , comercializado por Exopack bajo la denominación Product 2651.

La película elástica, que tiene un grosor de 17  $\mu\text{m}$ , tiene una resistividad de 15  $\Omega\cdot\text{cm}$  y un alargamiento a la ruptura del 100%, medido en un dinamómetro.

45 Se han realizado 5 baterías según este esquema, así como 5 baterías similares, pero sin la película elástica. Se han efectuado unos ensayos de perforación sobre cada una de las baterías introduciendo perpendicularmente en la superficie de la película de litio, un clavo cuya longitud es al menos igual al grosor de la batería.

50 En las 5 baterías que incorporan una película elástica PTC, no se ha observado ni fuego, ni cortocircuito. En las 5 baterías sin película PTC, se ha observado un cortocircuito en cada batería y un fuego en 3 baterías de 5.

### Ejemplo 2

Película elástica a base de SBR

55 Este ejemplo se refiere a una batería multicapa que comprende una batería elemental que tiene también una estructura análoga a la de la batería del ejemplo 1 y en la que los diversos componentes son los siguientes:

Electrodo negativo 1:

60 película de litio, grosor: 51  $\mu\text{m}$

Electrolito 2:

65 película de 20  $\mu\text{m}$  constituida de una mezcla de un 49% de polímero POE, un 11% de LiTFSI y un 40% de copolímero PVDF + HFP, (% en peso)

## ES 2 610 656 T3

Materia activa de electrodo 3:

5 película de 48  $\mu\text{m}$ , constituida de una mezcla de un 74% de  $\text{LiFePO}_4$ , un 1,5% de negro de carbono, un 19,4% de polímero POE, un 5,1% de LiTFSI 5,1%,

Película elástica 6:

10 película de 34  $\mu\text{m}$  constituida de una mezcla SBR y de negro de acetileno en una relación en peso de 70/30.

Colector de corriente 4:

15 película de aluminio de 13  $\mu\text{m}$  revestida a cada lado de una capa anticorrosión de 2  $\mu\text{m}$  (polímero +carbono) es decir al final un grosor de 17  $\mu\text{m}$ .

La resistividad de la película elástica es de 10  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Su alargamiento a la ruptura es de un 50% medido en un dinamómetro.

20 Se han elaborado 5 baterías según este esquema, así como 5 baterías similares pero sin la película elástica. Se han efectuado unos ensayos de perforación sobre cada una de las baterías de la misma manera que en el ejemplo 1.

25 En las 5 baterías que incorporan una película elástica PTC, no se ha observado ni fuego ni cortocircuito. En las 5 baterías sin película PTC, se ha observado un cortocircuito en cada batería y un fuego en 3 baterías de 5.

Ejemplo 3

Película elástica a base de PVDF

30 Se ha elaborado batería multicapa que comprende una batería elemental que tiene una estructura análoga a la de la batería del ejemplo 1 y en la que los diversos componentes son los siguientes:

Electrodo negativo 1:

35 película de litio, grosor: 51  $\mu\text{m}$

Electrolito 2:

40 película de 20  $\mu\text{m}$  constituida de una mezcla de un 49% de polímero POE, un 11% de LiTFSI y un 40% de copolímero PVDF + HFP, (% en peso)

Materia activa de electrodo 3:

45 película de 48  $\mu\text{m}$ , constituida de una mezcla de un 74% de  $\text{LiFePO}_4$ , un 1,5% de negro de carbono, un 19,4% de polímero POE, un 5,1% de LiTFSI 5,1%,

Película elástica 6:

50 película de 16  $\mu\text{m}$  constituida de una mezcla de polímero PVDF (94% en peso) y de nanotubos de carbono (6% en peso)

Colector de corriente 4

55 película de aluminio de 13  $\mu\text{m}$  revestida a cada lado de una capa anticorrosión de 2  $\mu\text{m}$  (polímero +carbono) es decir al final un grosor de 17  $\mu\text{m}$ .

La resistividad de la película elástica es de 17  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Su alargamiento a la ruptura es de un 105% medido en un dinamómetro.

60 Se han elaborado 5 baterías según este esquema, así como 5 baterías similares pero sin la película elástica. Se han efectuado unos ensayos de perforación sobre cada una de las baterías de la misma manera que en el ejemplo 1.

En las 5 baterías que incorporan una película elástica PTC, no se ha observado ni fuego ni cortocircuito. En las 5 baterías sin película PTC, se ha observado un cortocircuito en cada batería y un fuego en 3 baterías de 5.

65 Ejemplo 4

## ES 2 610 656 T3

Película elástica a base de PVDF-HFP

Este ejemplo se refiere a una batería multicapa que comprende una batería elemental que tiene una estructura análoga a la de la batería del ejemplo 1 y en las que los diversos componentes son los siguientes:

- 5 Electrodo negativo 1:  
película de litio, grosor: 51  $\mu\text{m}$
- 10 Electrolito 2:  
película de 20  $\mu\text{m}$  constituida de una mezcla de un 49% de polímero POE, un 11% de LiTFSI y un 40% de copolímero PVDF + HFP, (% en peso)
- 15 Materia activa de electrodo 3:  
película de 48  $\mu\text{m}$ , constituida de una mezcla de un 74% de  $\text{LiFePO}_4$ , un 1,5% de negro de carbono, un 19,4% de polímero POE, un 5,1% de LiTFSI 5,1%,
- 20 Película elástica 6:  
película de 32  $\mu\text{m}$  constituida de una mezcla de copolímero PVDF-HFP (75% en peso) y de grafito exfoliado (25% en peso)
- 25 Colector de corriente 4:  
película de aluminio de 13  $\mu\text{m}$  revestida a cada lado de una capa anticorrosión de 2  $\mu\text{m}$  (polímero +carbono) es decir al final un grosor de 17  $\mu\text{m}$ .

30 La resistividad de la película elástica es de 44  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Su alargamiento a la ruptura es de un 54% medido en un dinamómetro.

Se han elaborado 5 baterías según este esquema, así como 5 baterías similares pero sin la película elástica. Se han efectuado unos ensayos de perforación sobre cada una de las baterías de la misma manera que en el ejemplo 1.

35 En las 5 baterías que incorporan una película elástica PTC, no se ha observado ni fuego ni cortocircuito. En las 5 baterías sin película PTC, se ha observado un cortocircuito en cada batería y un fuego en 3 baterías de 5.

Ejemplo 5

40 Película elástica con electrodo negativo

Este ejemplo se refiere a una batería multicapa que comprende una batería elemental que tiene la constitución siguiente:

- 45 Colector de corriente 1'  
película de cobre, grosor: 17  $\mu\text{m}$
- 50 Película elástica 6'  
película de 32  $\mu\text{m}$  constituida de una mezcla de copolímero PVDF-HFP (75% en peso) y de grafito exfoliado (25% en peso)
- 55 Materia activa de electrodo negativo 1"  
película de 50  $\mu\text{m}$  constituida de una mezcla de copolímero PVDF-HFP (8% en peso) y de grafito (92% en peso)
- 60 Electrolito 2  
película de 20  $\mu\text{m}$  constituida de una mezcla [EC/DMC (1/3) + LiTFSI 1 M] 60% + PVDF/HFP 40%
- 65 Materia activa de electrodo 3

## ES 2 610 656 T3

película de 100  $\mu\text{m}$ , constituida de una mezcla de un 85% de  $\text{LiCoO}_2$ , un 5% de negro de carbono, un 10% de polímero PVDF/HFP

5 Colector de corriente 4

película de aluminio de 17  $\mu\text{m}$ .

10 La resistividad de la película elástica es de 44  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Su alargamiento a la ruptura es de un 54% medido en un dinamómetro.

Se han elaborado 5 baterías según este esquema, así como 5 baterías similares pero sin la película elástica. Se han efectuado unos ensayos de perforación sobre cada una de las baterías de la misma manera que en el ejemplo 1.

15 En las 5 baterías que incorporan una película elástica PTC, no se ha observado ni fuego ni cortocircuito. En cada una de las 5 baterías sin película PTC, se ha constatado un cortocircuito y un fuego.

Ejemplo 6

20 Película elástica con electrodo positivo

Este ejemplo se refiere a una batería multicapa que comprende una batería elemental que tiene la constitución siguiente:

25 Colector de corriente 1'

película de cobre, grosor: 17  $\mu\text{m}$

Materia activa de electrodo negativo 1"

30 película de 50  $\mu\text{m}$  constituida de una mezcla de copolímero PVDF-HFP (8% en peso) y de grafito (92% en peso)

Electrolito 2

35 película de 20  $\mu\text{m}$  constituida de una mezcla [EC/DMC (1/3) + LiTFSI 1 M] 60% + PVDF/HFP 40%

Materia activa de electrodo 3

40 película de 100  $\mu\text{m}$ , constituida de una mezcla de un 85% de  $\text{LiCoO}_2$ , un 5% de negro de carbono, un 10% de polímero PVDF/HFP

Película elástica 6

45 película de 32  $\mu\text{m}$  constituida de una mezcla de copolímero PVDF-HFP (75% en peso) y de grafito exfoliado (25% en peso)

Colector de corriente 4

50 película de aluminio de 17  $\mu\text{m}$ .

La resistividad de la película elástica es de 44  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Su alargamiento a la ruptura es de un 54% medido en un dinamómetro.

55 Se han elaborado 5 baterías según este esquema, así como 5 baterías similares pero sin la película elástica. Se han efectuado unos ensayos de perforación sobre cada una de las baterías de la misma manera que en el ejemplo 1.

En las 5 baterías que incorporan una película elástica PTC, no se ha constatado ningún fuego ni ningún cortocircuito en las 5 baterías. En cada una de las 5 baterías sin película PTC, se ha constatado un cortocircuito y un fuego.

## REIVINDICACIONES

1. Batería constituida por una batería elemental PEN que comprende una película de un electrolito E que contiene una sal de litio entre una película P que forma un electrodo positivo y una película N que forma un electrodo negativo, o por apilamiento de baterías elementales PEN, comprendiendo dicho apilamiento dos baterías elementales terminales entre las cuales están eventualmente colocadas una o varias baterías elementales intermedias, estando dicha batería caracterizada por que comprende al menos dos películas protectoras Fp constituidas por un material elástico, estando al menos uno de los electrodos de la batería elemental o de cada batería terminal en contacto con una película protectora Fp constituida por un material elástico que tiene un alargamiento a la ruptura designado por  $a_{me}$  y un grosor designado por  $e_{me}$ , estando al menos una de dichas películas protectoras Fp en contacto con una capa de conexión de un electrodo que tiene un grosor  $e_{max}$ , teniendo dicha película un grosor  $e_{me}$  tal que  $e_{me} > e_{max}/a_{me}$ .
2. Batería según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el electrolito es un electrolito sólido.
3. Batería según la reivindicación 1, caracterizada por que un electrodo positivo está constituido por un colector de corriente, que forma en particular una capa de conexión, que lleva una película de materia activa de electrodo positivo capaz de insertar unos iones de litio de manera reversible.
4. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que un electrodo negativo está constituido por una película de un material metálico, que forma en particular una capa de conexión, seleccionado entre el litio, las aleaciones de litio y los compuestos intermetálicos de litio.
5. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que un electrodo negativo está constituido por un colector de corriente, que forma en particular una capa de conexión, que lleva una película de materia activa de electrodo negativo capaz de insertar unos iones de litio de manera reversible.
6. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende una única batería elemental PEN y por que al menos una de las caras de cada electrodo está en contacto con dicha película protectora Fp.
7. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que comprende unos grupos de baterías elementales ensambladas en paralelo, estando dichos grupos de baterías ensambladas en paralelo ensamblados en serie.
8. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que comprende múltiples baterías elementales PEN, que están apiladas de tal manera que:
- los electrodos positivos de dos baterías elementales adyacentes están reunidos en uno solo y formados por un colector de corriente único que lleva una película de materia activa de electrodo positivo sobre cada una de sus caras;
  - los electrodos negativos de dos baterías elementales adyacentes están reunidos en uno solo y formados bien por un colector de corriente único que lleva una película de materia activa de electrodo negativo sobre cada una de sus caras; o bien por una película de un material metálico seleccionado entre el litio, las aleaciones de litio y los compuestos intermetálicos de litio;
  - un electrodo terminal positivo está constituido por un colector de corriente que lleva una materia activa de electrodo positivo sobre una de sus caras;
  - un electrodo terminal negativo está constituido o bien por un colector de corriente que lleva una materia activa de electrodo negativo sobre una de sus caras, o bien por una película de un material metálico seleccionado entre el litio, las aleaciones de litio y los compuestos intermetálicos de litio.
9. Batería según la reivindicación 8, en la que los electrodos negativos están constituidos por un colector de corriente que lleva una materia activa de electrodo negativo, caracterizada por que:
- comprende una película protectora sobre cada cara del colector de corriente de cada electrodo de un signo dado,
  - dicha película protectora tiene un grosor  $e_{me}$  tal que  $e_{me} \geq e_{max}/a_{me}$ , siendo  $e_{max}$  al menos igual al grosor de un colector de corriente,
  - una película protectora está colocada sobre la cara aguas arriba de los colectores de corriente positivos, y sobre la cara aguas abajo de los colectores de corriente negativos, "aguas arriba" y "aguas abajo" se entienden con respecto al sentido de penetración de un elemento puntiagudo conductor.

- 5 10. Batería según la reivindicación 8, en la que los electrodos negativos están constituidos por un colector de corriente que lleva una materia activa de electrodo negativo, caracterizada por que una película protectora se fija sobre al menos una de las caras del colector de corriente de cada electrodo terminal, teniendo dicha película un grosor  $e_{me}$  tal que  $e_{me} \geq e_{max-Tot} / a_{me}$ , siendo  $e_{max-Tot}$  al menos igual al grosor del conjunto de las baterías elementales superpuestas.
- 10 11. Batería según la reivindicación 8, en la que los electrodos negativos están constituidos por un colector de corriente que lleva una materia activa de electrodo negativo, caracterizada por que una película protectora se fija sobre cada cara del colector de corriente de cada electrodo de un signo dado, teniendo dicha película un grosor tal que  $e_{me} \geq e_{max-Tot} / a_{me}$ , siendo  $e_{max-Tot}$  al menos igual al grosor de una batería elemental.
- 15 12. Batería según la reivindicación 8, en la que los electrodos negativos están constituidos por un colector de corriente que lleva una materia activa de electrodo negativo, caracterizada por que una película protectora se coloca sobre la cara aguas arriba de los colectores de corriente positivos, y sobre la cara aguas abajo de los colectores de corriente negativos, "aguas arriba" y "aguas abajo" se entienden con respecto al sentido de penetración de un elemento puntiagudo conductor, teniendo dicha película un grosor  $e_{me}$  tal que  $e_{me} \geq e_{max-Tot} / a_{me}$ , siendo  $e_{max-Tot}$  al menos igual al grosor de una batería elemental.
- 20 13. Batería según la reivindicación 8, en la que los electrodos negativos están constituidos por una película de material metálico, caracterizada por que una película protectora está colocada sobre cada cara del colector de corriente de cada electrodo positivo, teniendo dicha película un grosor  $e_{me}$  tal que  $e_{me} \geq e_{max} / a_{me}$ , siendo  $e_{max}$  al menos igual al grosor de un colector de corriente del electrodo positivo.
- 25 14. Batería según la reivindicación 8, en la que los electrodos negativos están constituidos por una película de material metálico, caracterizada por que una película protectora está colocada sobre cada cara de cada electrodo negativo, teniendo dicha película un grosor  $e_{me}$  tal que  $e_{me} \geq e_{max} / a_{me}$ , siendo  $e_{max}$  al menos igual al grosor del electrodo negativo, teniendo en cuenta el estiramiento del material que forma este electrodo negativo, o al grosor del electrolito y del electrodo positivo dispuesto después de la película protectora.
- 30 15. Batería según la reivindicación 8, en la que los electrodos negativos están constituidos por una película de material metálico, caracterizada por que una película protectora está colocada sobre la cara aguas arriba de los colectores de corriente positiva, y sobre la cara aguas abajo de los electrodos negativos, "aguas arriba" y "aguas abajo" se entienden con respecto al sentido de penetración de un elemento puntiagudo conductor, teniendo dicha película un grosor  $e_{me}$  tal que  $e_{me} \geq e_{max} / a_{me}$ , siendo  $e_{max}$  al menos igual al mayor grosor de entre el grosor de un colector de corriente y el grosor del electrodo negativo, teniendo en cuenta su estiramiento.
- 35 16. Batería según la reivindicación 8, en la que los electrodos negativos están constituidos por una película de material metálica, y los electrodos terminales son unos electrodos negativos, caracterizada por que una película protectora se fija sobre la cara exterior de cada electrodo terminal, teniendo dicha película un grosor  $e_{me}$  tal que  $e_{me} \geq e_{max-Tot} / a_{me}$ , siendo  $e_{max-Tot}$  al menos igual al grosor del conjunto de las baterías elementales superpuestas, y e fija una película protectora:
- 40 - o bien sobre cada una de las caras de los colectores de corriente unos electrodos positivos, seleccionando un material y un grosor de película tales que  $e_{me} \geq e_{max} / a_{me}$ , siendo  $e_{max}$  al menos igual al grosor de un colector de corriente;
- 45 - o bien sobre cada una de las caras de los electrodos negativos intermedios, seleccionando un material y un grosor de película tales que  $e_{me} \geq e_{max} / a_{me}$ , siendo  $e_{max}$  al menos igual al grosor de un electrodo negativo, teniendo en cuenta el estiramiento posible del material de electrodo negativo.
- 50 17. Batería según la reivindicación 8, en la que los electrodos negativos están constituidos por una película de material metálico, y los electrodos terminales son unos electrodos positivos, caracterizada por que una película protectora se fija sobre una de las caras del colector de corriente de cada electrodo terminal, siendo el grosor  $e_{me}$  de dicha película tal que  $e_{me} \geq e_{max-Tot} / a_{me}$ , siendo  $e_{max-Tot}$  al menos igual al grosor del conjunto de las baterías elementales superpuestas, y se fija una película protectora:
- 55 - o bien sobre cada una de las caras de los colectores de corriente de los electrodos positivos, seleccionando un material y un grosor de película tales que  $e_{me} \geq e_{max} / a_{me}$ , siendo  $e_{max}$  al menos igual al grosor de un colector de corriente;
- 60 - o bien sobre cada una de las cara de los electrodos negativos intermedios, seleccionando un material y un grosor de película tales que  $e_{me} \geq e_{max} / a_{me}$ , siendo  $e_{max}$  al menos igual al grosor de un electrodo negativo, teniendo en cuenta el posible estiramiento del material de electrodo negativo.

18. Batería según la reivindicación 1, caracterizada por que una película protectora colocada sobre la cara exterior de un electrodo terminal está constituida por un material elastómero seleccionado de entre el caucho natural, el poliisopreno, el polibutadieno, los copolímeros butadieno-estireno, (SBR), o butadieno-acrilonitrilo (NBR).
- 5 19. Batería según la reivindicación 1, caracterizada por que una película protectora no colocada sobre la cara exterior de un electrodo terminal está constituida por un material que tiene una conducción electrónica C1 próxima a la conductividad electrónica C2 del material de electrodo con el que está en contacto y muy inferior a la conductividad electrónica C3 del colector de corriente, siendo las conductividades C1, C2 y C3 tales que  $0,5 \leq C1/C2 \leq 2$ , y  $C2 \leq C3/100$ .
- 10 20. Batería según la reivindicación 1, caracterizada por que el material que constituye la película protectora es un material polimérico elástico que comprende esencialmente al menos un polímero, un agente de conducción electrónica y eventualmente una o varias cargas.
- 15 21. Batería según la reivindicación anterior, caracterizada por que el polímero es un polímero de fluorovinilideno (PVDF), un copolímero de fluorovinilideno y de hexafluoropropileno (PVDF-HFP), un copolímero estireno/butadieno (SBR), un polímero de óxido de etileno (POE), o una mezcla de estos polímeros.
- 20 22. Batería según la reivindicación 20, caracterizada por que el agente de conducción electrónica es negro de carbono, negro de acetileno, grafito eventualmente en forma expandida, o un carbono en forma de nanotubos.
- 25 23. Batería según la reivindicación 1, caracterizada por que el material que forma la película protectora es un material polimérico elástico que comprende esencialmente al menos un polímero no solvatante seleccionado entre los polímeros de fluorovinilideno (PVDF), los copolímeros de fluorovinilideno y de hexafluoropropileno (PVDF-HFP), los copolímeros estireno/butadieno (SBR) y que está libre de sal de litio.
24. Batería según una de las reivindicaciones 3 o 5, caracterizada por que una película de protección está colocada entre el colector de corriente y la película de materia activa del electrodo.

FIG. 1

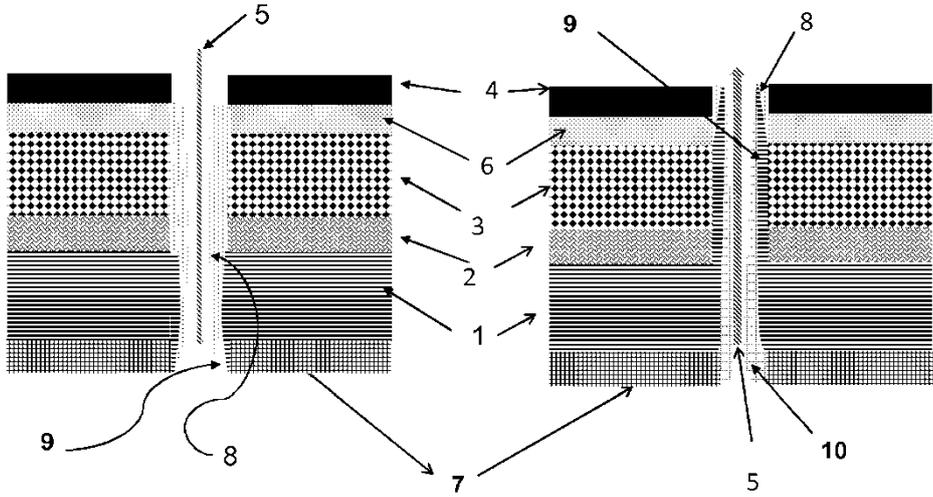


FIG. 2

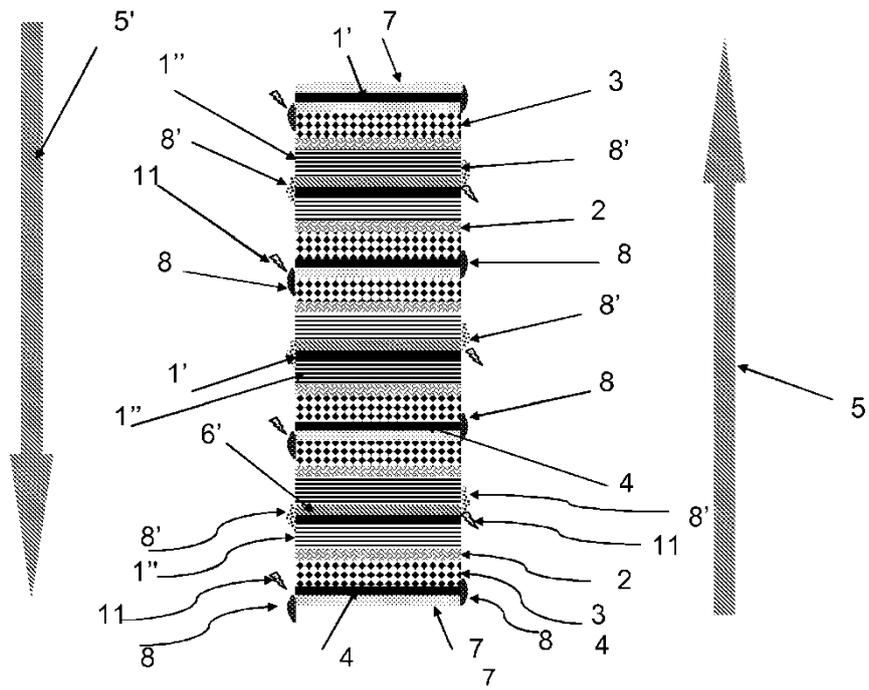


FIG. 3

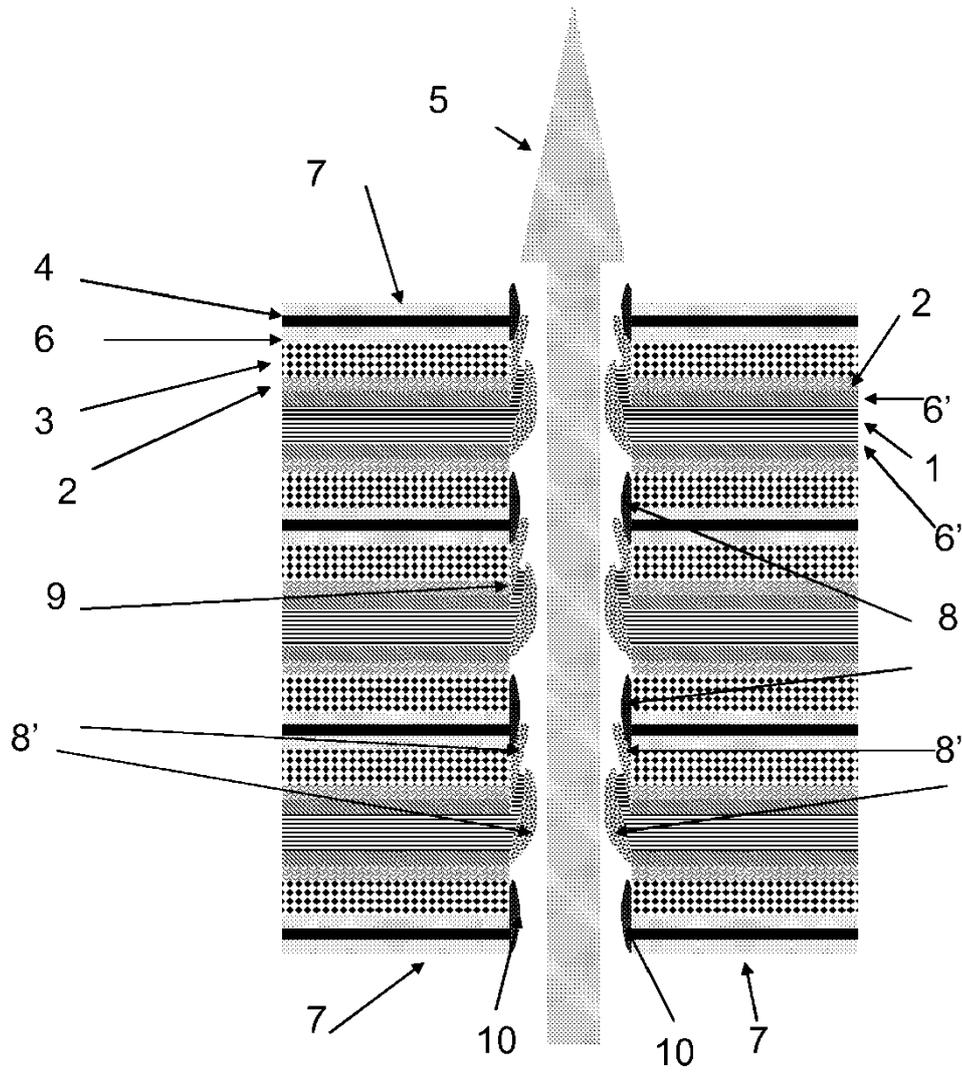


FIG. 4

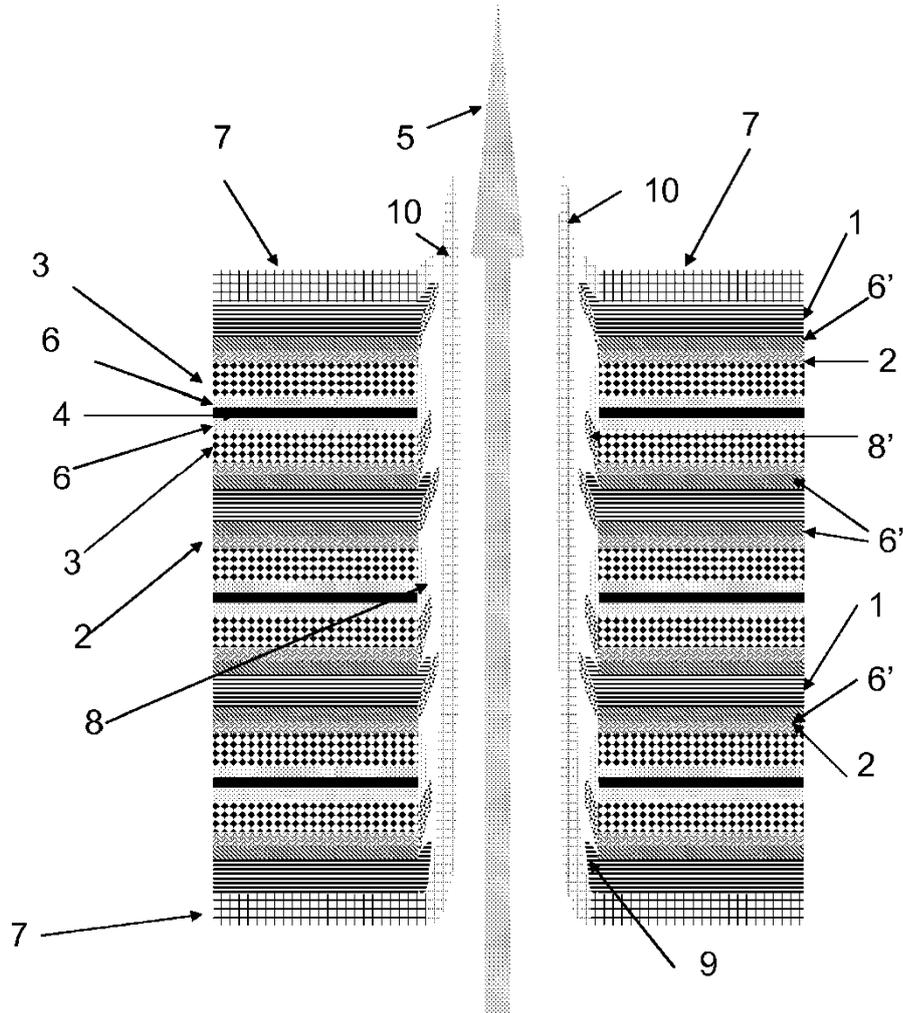


FIG. 5

