

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 079**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/20** (2006.01)  
**H01M 4/73** (2006.01)  
**H01M 10/12** (2006.01)  
**H01M 4/04** (2006.01)  
**H01M 10/04** (2006.01)  
**H01M 10/18** (2006.01)  
**H01M 2/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.01.2012 E 12150188 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2613381**

54 Título: **Método de fabricación de una célula bipolar y una batería bipolar**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.05.2017**

73 Titular/es:  
**CENTURION BIPOLAIR B.V. (100.0%)**  
**Montageweg 1**  
**6045 JA Roermond, NL**

72 Inventor/es:  
**SAAKES, MACHIEL;**  
**TEN HAVE, PETRUS THEODORUS JACOBUS**  
**HENRICUS y**  
**COOPMANS, JOHANNES GERARDUS JOZEF**

74 Agente/Representante:  
**ARIAS SANZ, Juan**

**ES 2 613 079 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**

Método de fabricación de una célula bipolar y una batería bipolar

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un método de fabricación de una célula bipolar para una batería bipolar de plomo-ácido, que comprende las etapas de suministrar una placa bipolar que incluye estructuras porosas en lados opuestos de la misma, y aplicar pastas de un material activo positivo y un material activo negativo en cavidades de las respectivas estructuras porosas.

10 Tal método se conoce en la técnica. Una batería bipolar de plomo-ácido comprende una pluralidad de células bipolares entre las que se disponen separadores. Una célula bipolar comprende una placa bipolar que incluye una capa de sustrato central eléctricamente conductora que se intercala entre capas que contienen metal. Las capas pueden ser láminas que están laminadas entre sí. Los lados opuestos de la placa bipolar se dotan de estructuras porosas que se rellenan con pastas de un material activo positivo y un material activo negativo, respectivamente. Un método de fabricación de una célula bipolar de la técnica anterior se describe en el documento EP 2 157 642. El material activo positivo puede contener óxido de plomo, donde el material activo negativo puede contener plomo.

15 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método de fabricación de una célula bipolar mejorado según la reivindicación 1.

Esto se consigue con el método según la invención en el que las respectivas pastas se aplican de manera sustancialmente simultánea.

20 Una ventaja del método según la invención es que, debido a la aplicación simultánea de las pastas en lados opuestos, se minimiza la deformación de la placa bipolar entre las respectivas estructuras porosas.

Las respectivas pastas pueden aplicarse sobre la placa bipolar a presión elevada de al menos 0,1 kg/cm<sup>2</sup>.

25 Preferiblemente, las estructuras porosas son rejillas ya que estas pueden fijarse a la placa bipolar de manera relativamente fácil, mientras que la superficie de contacto entre la placa bipolar y las respectivas pastas puede optimizarse. En la práctica, las rejillas se fabrican de plástico y se unen a la placa bipolar antes de empastar. Las rejillas pueden fabricarse de un material termoplástico tal como polipropileno o policarbonato y laminarse a la placa bipolar, o las rejillas pueden unirse a la placa bipolar mediante moldeo.

30 Debe señalarse que aplicar una pasta a presión relativamente alta en las cavidades de una rejilla solamente en un lado de la placa bipolar puede conducir a partes curvadas no deseadas de la placa bipolar entre barras de rejilla. Este efecto también se produce en estructuras porosas alternativas y puede minimizarse mediante empastado por los dos lados.

Las pastas pueden aplicarse mediante toberas, que pueden disponerse en lados opuestos de la placa bipolar.

Después de aplicar las pastas, las superficies resultantes de las mismas pueden nivelarse. Esto es ventajoso en cuanto a un contacto óptimo con un separador adyacente cuando las células bipolares se ensamblan con separadores en una batería bipolar.

35 El método puede realizarse por medio de un proceso continuo con el fin de obtener una alta velocidad de fabricación.

40 Las pastas se aplican de modo que las pastas formen una capa continua delgada en la parte superior de las respectivas estructuras porosas. Esto es ventajoso para un proceso de curado posterior. Durante el proceso de curado las pastas se presionan contra la placa bipolar de modo que se crea un contacto firme entre la placa bipolar y las pastas. La presión se crea con frecuencia debido a un gran peso en la célula bipolar, por ejemplo un bloque de plomo. Si por ejemplo, en el caso de rejillas, no hay suficiente pasta o hay superficies de pasta rebajadas entre las barras de rejilla, el gran peso no presiona o presiona insuficientemente la pasta entre las barras de rejilla. Por tanto, se desea aplicar las pastas al menos a nivel con las superficies superiores de las estructuras porosas, o aplicar las pastas de modo que formen una capa continua delgada en la parte superior de las respectivas estructuras porosas, por ejemplo capas de aproximadamente 10 μm. En el caso de rejillas, las pastas pueden formar una capa en la parte superior de las barras de rejilla.

50 La invención también se refiere a un método de fabricación de una batería bipolar, que comprende el método de fabricación de una célula bipolar como se describe anteriormente en el presente documento, en el que una pluralidad de células bipolares resultantes se apilan unas sobre otras, intercalándose un separador para absorber electrolito entre células bipolares adyacentes.

La invención también se refiere a un aparato para la fabricación de una batería bipolar de plomo-ácido por medio del método descrito anteriormente en el presente documento.

La invención se aclarará a continuación en el presente documento con referencia a dibujos que muestran una realización de la invención muy esquemáticamente.

La figura 1 es una vista desde arriba de una realización de un aparato para la fabricación de una célula bipolar por medio del método según la invención.

5 La figura 2 es una vista lateral de la realización de la figura 1.

La figura 3 es una vista en perspectiva, que permite ver parcialmente el interior, en despiece ordenado de una batería bipolar, que comprende células bipolares que se fabrican según la invención.

La figura 4 es una vista en sección transversal de la realización de la figura 3 en estado de ensamblado.

La figura 5 es una vista ampliada de una parte de la batería ensamblada que se indica con V en la figura 4.

10 Las figuras 6 y 7 son diagramas que representan resultados experimentales de dos muestras diferentes de baterías.

Las figuras 1 y 2 muestran una ilustración de una realización de un aparato para la fabricación de una célula bipolar. Desde el lado derecho en las figuras 1 y 2 se suministra una placa bipolar 1 que incluye rejillas 2 en lados opuestos de la misma por medio de un transportador 3. La placa bipolar 1 comprende un sustrato central 4, por ejemplo una lámina termoplástica que contiene un relleno conductor, que se intercala entre láminas metálicas 5, 6, por ejemplo mediante laminación, véase la figura 5 que muestra una parte de una batería bipolar ensamblada en la que se aplica una célula bipolar según la invención. Las láminas metálicas 5, 6 pueden contener una aleación de estaño y plomo. Las rejillas 2 se fabrican de un material termoplástico y se unen a los lados opuestos de la placa bipolar 1, por ejemplo por medio de laminación o moldeo por inyección.

20 Haciendo referencia a las figuras 1 y 2, se aplica una pasta de un material activo positivo 7a a la rejilla 2 en un lado de la placa bipolar 1 y se aplica una pasta de un material activo negativo 7b a la rejilla 2 en el lado opuesto de la placa bipolar 1. Según la presente invención, las respectivas pastas 7a, 7b se aplican simultáneamente. Debe señalarse que los lados exteriores de la placa bipolar 1 pueden tratarse superficialmente para una mejor adherencia de los respectivos materiales activos positivo y negativo 7a, 7b.

25 En la realización ilustrada en la figura 1, las pastas 7a, 7b se aplican mediante toberas 8. Como resultado, las cavidades de las rejillas 2 se rellenan con las pastas. En una etapa siguiente, las superficies resultantes se suavizan por medio de cuchillas 9. Las cuchillas 9 eliminan material de pasta excesivo de las rejillas 2. Preferiblemente, las superficies opuestas finales de una célula bipolar 10 resultante son bastante lisas ya que esto proporciona un contacto apropiado con un separador adyacente 11 cuando se ensambla la célula bipolar 10 para formar una batería bipolar 12, como se muestra en un estado desensamblado en la figura 3 y en un estado ensamblado en las figuras 4-5.

30 Con el fin de permitir el empastado a ambos lados de las placas bipolares 1 al mismo tiempo, el transportador 3 está dotado de cintas transportadoras paralelas 3a, 3b que soportan las placas bipolares 1 en los bordes de las mismas, que se ubican fuera de las rejillas 2 y que pueden quedarse libres de pasta 7a, 7b. Sin embargo, son concebibles otros tipos de transportadores.

35 El solicitante ha encontrado que aplicar las pastas 7a, 7b a presión elevada aumenta el rendimiento y la vida útil de la batería bipolar 12 en la que se aplican las células bipolares 10 que se fabrican según la invención. La presión elevada puede ser de al menos  $0,1 \text{ kg/cm}^2$ , pero preferiblemente es mayor de  $0,3 \text{ kg/cm}^2$ .

40 Debe señalarse que el empastado a presión elevada no se relaciona necesariamente con el empastado simultáneo en lados opuestos de la placa bipolar 1. En términos generales, la invención se refiere también a un método de fabricación de una célula bipolar para una batería bipolar de plomo-ácido que comprende las etapas de suministrar una placa bipolar que incluye estructuras porosas en lados opuestos de la misma, y aplicar pastas de un material activo positivo y un material activo negativo en las cavidades de las respectivas estructuras porosas, en el que se aplica al menos una de las pastas sobre un lado de la placa bipolar a presión elevada de al menos  $0,1 \text{ kg/cm}^2$ . Debido a la presión elevada puede conseguirse un contacto firme entre la placa bipolar y la pasta.

45 Después del proceso de empastado se curan las células bipolares 10 resultantes a temperatura elevada, por ejemplo  $40\text{-}80^\circ\text{C}$  durante 6-24 horas. El curado puede realizarse antes de ensamblar las células bipolares 10 para formar la batería 12, o cuando la batería está ya en un estado ensamblado. En el último caso, es posible realizar el curado antes o después de comprimir la batería 12.

50 Haciendo referencia a las figuras 3-5, la batería bipolar 12 comprende un primer electrodo terminal 13 y un segundo electrodo terminal 14. Los electrodos terminales 13, 14 pueden fabricarse de placas de aluminio o de materiales conductores alternativos. Se conoce que en baterías bipolares se acumula la corriente eléctrica en perpendicular al plano de los electrodos terminales 13, 14.

En la realización mostrada en las figuras 3-5, se disponen dos células bipolares 10 entre los electrodos terminales primero y segundo 13, 14. Las células bipolares 10 se representan como unidades. La placa bipolar 1 se extiende

más allá de los bordes periféricos de las rejillas 2. Además, la célula bipolar 10 está dotada de un borde de célula 15 alrededor de los bordes periféricos de la placa bipolar 1. Esto evita un puente conductor entre las láminas 5, 6 o los electrodos positivo y negativo en los bordes periféricos de la placa bipolar 1. El borde de célula 15 se fabrica de un material no conductor, por ejemplo un polímero. Durante el empastado, las cintas transportadoras 3a, 3b pueden soportar los bordes de célula 15 que ya pueden estar fijados a las placas bipolares 1, como se muestra en las figuras 1 y 2.

La figura 3 muestra placas de rejilla 13a, 14a que son adyacentes a los electrodos terminales primero y segundo 13, 14, respectivamente. En la práctica, las placas de rejilla 13a, 14a están también dotadas de una pasta de material activo positivo y negativo. En la figura 3 las placas de rejilla 13a, 14a se muestran por separado de los electrodos terminales primero y segundo 13, 14, pero pueden estar integradas.

Los separadores 11 se disponen entre las células bipolares adyacentes 10, entre el primer electrodo terminal 13 y la célula bipolar adyacente 10, y entre el segundo electrodo terminal 14 y la célula bipolar adyacente 10. En condiciones operativas de la batería 12, los separadores 11 se rellenan con un electrolito. Resulta evidente que el borde de célula 15 evita que el electrolito migre desde los separadores 11 a los bordes periféricos de la placa bipolar 1. En la práctica, el separador 11 se fabrica de una estera de vidrio.

La batería 12 también comprende espaciadores 17 que tienen varias funciones. El espaciador 17 comprende un elemento de armazón, que es preferiblemente un elemento rígido. Tiene una abertura central 18 que define un espacio sustancialmente rectangular a través del elemento de armazón. El espaciador 17 no conduce corriente eléctrica y puede fabricarse de un polímero, por ejemplo polipropileno. Una superficie superior del elemento de armazón está rebajada alrededor del borde periférico interior de la abertura 18. Esto define un soporte de célula 19 para soportar la célula bipolar 10. El elemento de armazón presenta parcialmente simetría especular de modo que también otro soporte de célula 19 está presente en una superficie inferior del mismo, véase la figura 5. Los soportes de célula 19 se adentran en la abertura 18 desde el borde interior del elemento de armazón. El espaciador 17 está dotado de elementos de enclavamiento en forma de espigas 20 y los correspondientes orificios de espiga 21, en los que encajan las espigas 20. Las espigas 20 y los orificios de espiga 21 se ubican de modo que tras ensamblar la batería 12 las partes pueden apilarse de un modo simple.

Tras apilar las partes de la batería 12, el grosor del separador 11 es mayor que la distancia entre los soportes de célula opuestos 19 de un espaciador 17. Debido a la compresibilidad de los separadores 11, el apilamiento puede comprimirse, por ejemplo hasta una presión de 20 - 100 N/cm<sup>2</sup>.

Con el fin de ilustrar el efecto de empastar y/o curar a presión elevada, se realizaron experimentos similares con dos muestras de baterías diferentes. Una primera muestra de una batería bipolar ensamblada se comprimió hasta una presión de aproximadamente 40 N/cm<sup>2</sup> y una segunda muestra hasta una presión de aproximadamente 10 N/cm<sup>2</sup>. Además, en la segunda muestra de batería, se eliminaron partes de capa pequeñas de las pastas de material activo positivo y negativo de las cavidades entre las barras de rejilla de las células bipolares con el fin de simular un estado en el que el empastado y/o el curado se realizan a presión demasiado baja. De hecho, en la segunda muestra de batería hay ubicaciones en las que el contacto entre las pastas y la placa bipolar es escaso. Esto está provocado por el hecho de que la pasta se eliminó de la célula bipolar antes del curado a presión. Se desea curar la célula bipolar empastada a presión, por ejemplo poniendo un peso en la célula bipolar. Sin embargo, cuando la superficie de la pasta entre las barras de rejilla está rebajada, el peso ejerce una fuerza sobre la rejilla en vez de en la pasta.

Se han realizado ciclos de pruebas con ambas muestras de baterías del siguiente modo. En primer lugar, la batería se cargó a 2 A a un voltaje máximo de 14,7 V. Después de que la corriente eléctrica descendiese por debajo de 2 A, la batería se cargó a 0,36 A sin corte de alimentación. Se realizó la descarga a 2 A con un corte de alimentación a 10,2 V. Las figuras 6 y 7 muestran los resultados experimentales de las muestras de baterías durante varios ciclos de carga y descarga. Las figuras muestran la capacidad de descarga medida por ciclo. Puede verse que el gradiente negativo de capacidad de descarga de la segunda muestra de batería, figura 7, es mayor que el de la primera muestra de batería, figura 6, lo que está provocado por una fuerza de compresión menor de la segunda muestra de batería ensamblada. Sin embargo, la capacidad de descarga de la segunda muestra de batería también parece disminuir hasta cero repentinamente después de aproximadamente 75 ciclos. Esto está provocado por contactos escasos entre el material activo y la placa bipolar, más particularmente entre el material activo positivo y la placa bipolar. Este efecto también se produce en el caso de empastar y/o curar a una presión de empastado demasiado baja. Debido a los contactos escasos, la resistencia interna aumenta drásticamente y se hace imposible cargar la batería.

De lo anterior resultará evidente que el método de fabricación de una célula bipolar según la invención proporciona la oportunidad de fabricar una batería bipolar fiable.

La invención no se limita a la realización ilustrada en los dibujos y descrita anteriormente en el presente documento, que puede variarse de diferentes modos dentro del alcance de las reivindicaciones. Por ejemplo, es posible que el método se realice por medio de un proceso discontinuo. Además, las pastas pueden aplicarse a presión elevada por medio de rodillos u otros medios de presión. Debe señalarse que el curado de células bipolares empastadas puede realizarse a presión elevada en ambos lados de la misma simultáneamente.

**REIVINDICACIONES**

1. Método de fabricación de una célula bipolar (10) para una batería bipolar de plomo-ácido (12) suministrando una placa bipolar (1), en el que un material activo positivo y un material activo negativo se aplican en lados opuestos de la misma de manera sustancialmente simultánea, caracterizado porque la placa bipolar (1) incluye estructuras porosas (2) en lados opuestos de la misma, en el que pastas (7a, 7b) de un material activo positivo y un material activo negativo se aplican en cavidades de las respectivas estructuras porosas (2), en el que las pastas (7a, 7b) forman una capa continua en la parte superior de las respectivas estructuras porosas (2), que es más delgada que el 20% del grosor de las estructuras porosas (2).  
5
2. Método según la reivindicación 1, en el que las respectivas pastas (7a, 7b) se aplican sobre la placa bipolar (1) a presión elevada de al menos  $0,1 \text{ kg/cm}^2$ , y preferiblemente al menos  $0,3 \text{ kg/cm}^2$ .  
10
3. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que las estructuras porosas son rejillas (2).
4. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las pastas (7a, 7b) se aplican mediante toberas (8).
5. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que después de aplicar las pastas (7a, 7b), se nivelan las superficies resultantes de las mismas.  
15
6. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el método se realiza por medio de un proceso continuo.
7. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las pastas (7a, 7b) se curan a  $40\text{-}80^\circ\text{C}$  durante 6-24 horas.
8. Método de fabricación de una batería bipolar (12), que comprende el método de fabricación de una célula bipolar (10) según una de las reivindicaciones anteriores, en el que una pluralidad de células bipolares resultantes (10) se apilan unas sobre otras, en el que se intercala un separador (11) para absorber electrolito entre células bipolares adyacentes (10).  
20
9. Método según la reivindicación 8, dependiendo de la reivindicación 7, en el que el curado tiene lugar después de apilar, preferiblemente después de aumentar la fuerza de compresión de la batería (12).  
25

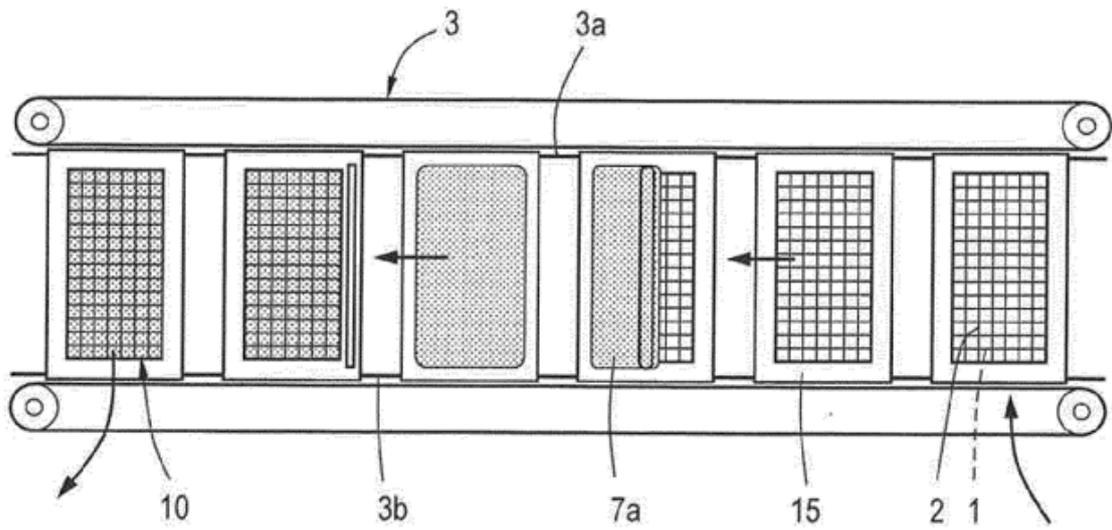


Fig.1

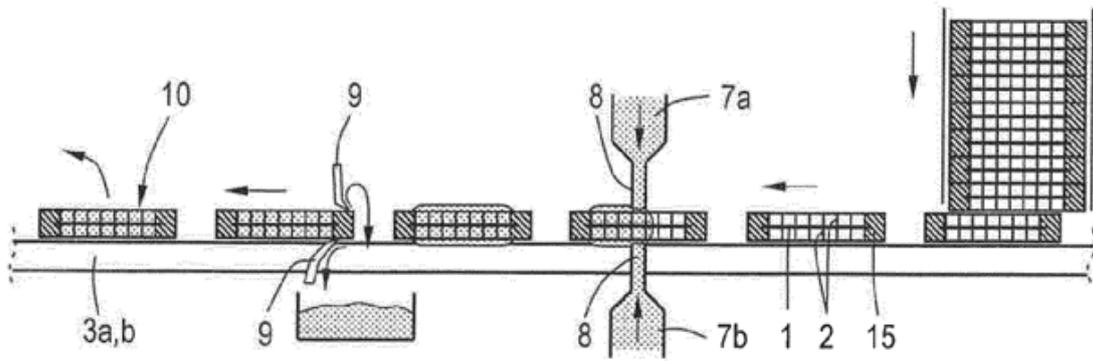


Fig.2

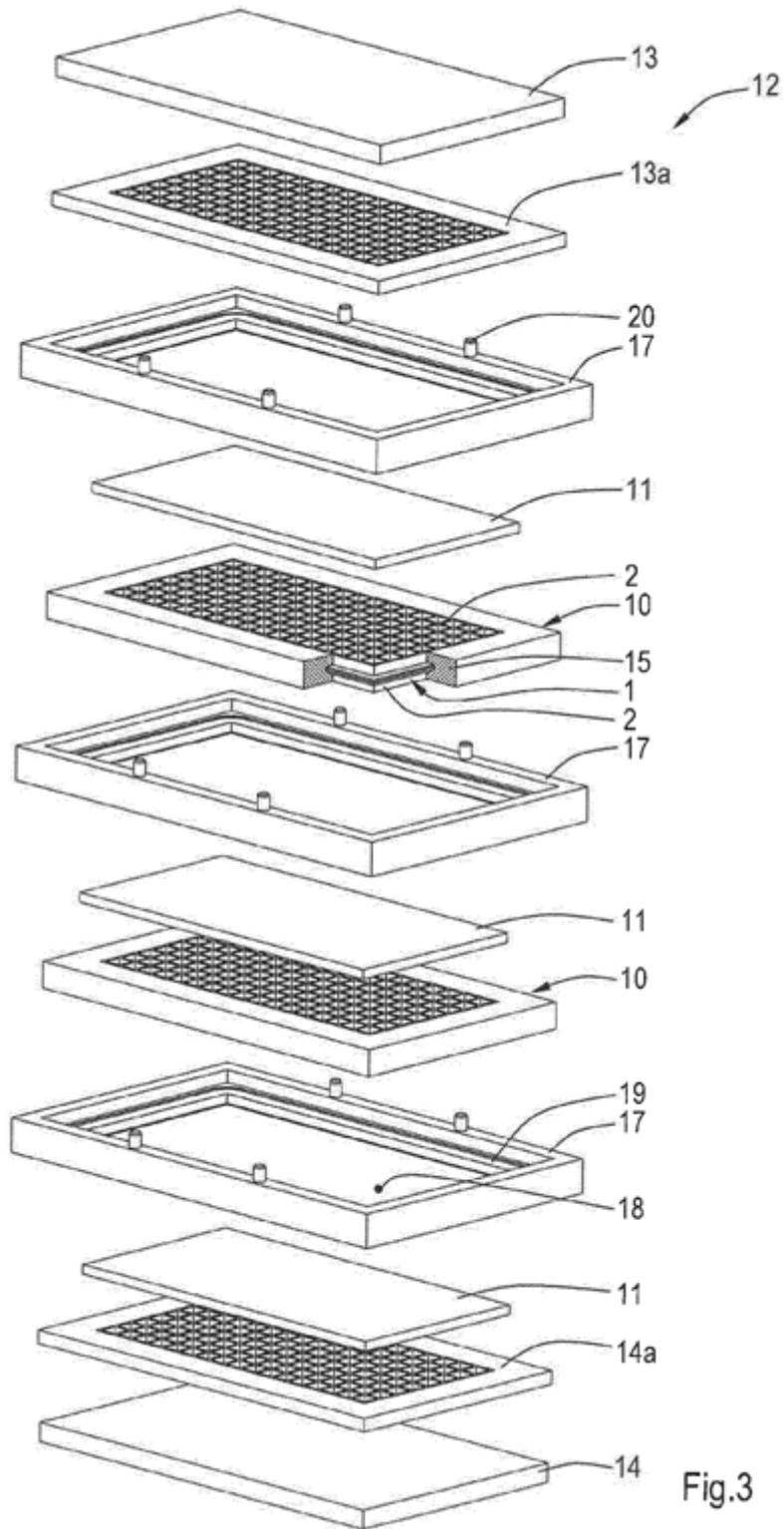
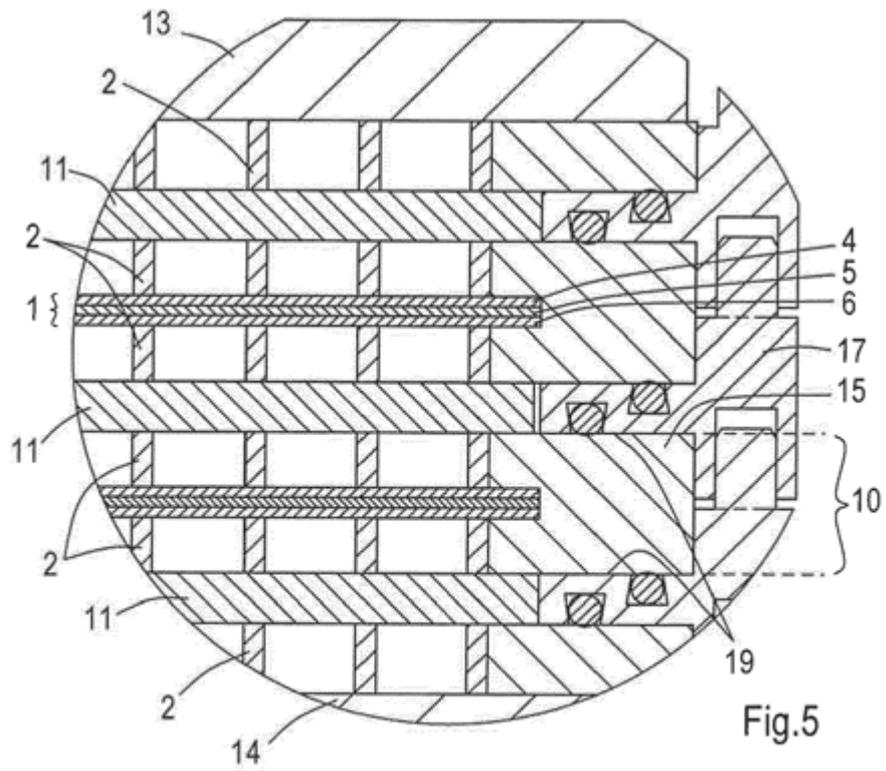
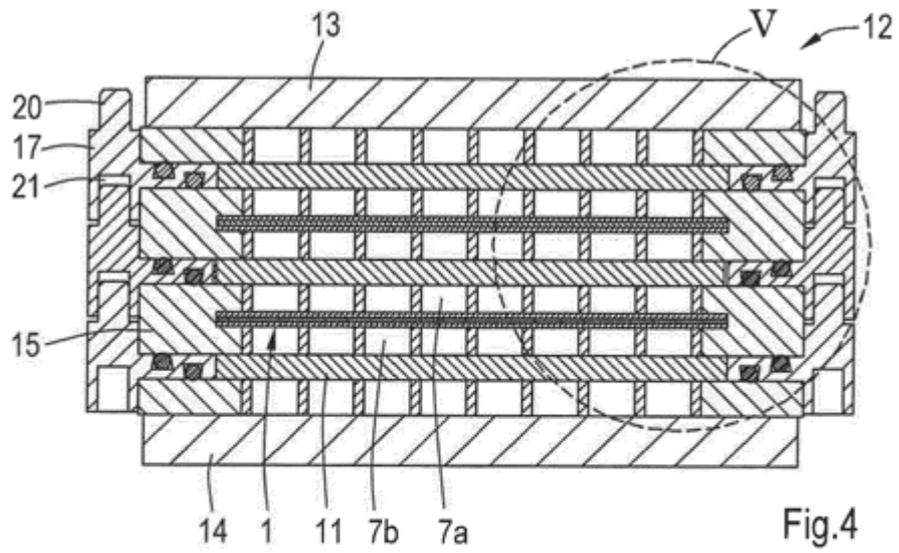


Fig.3



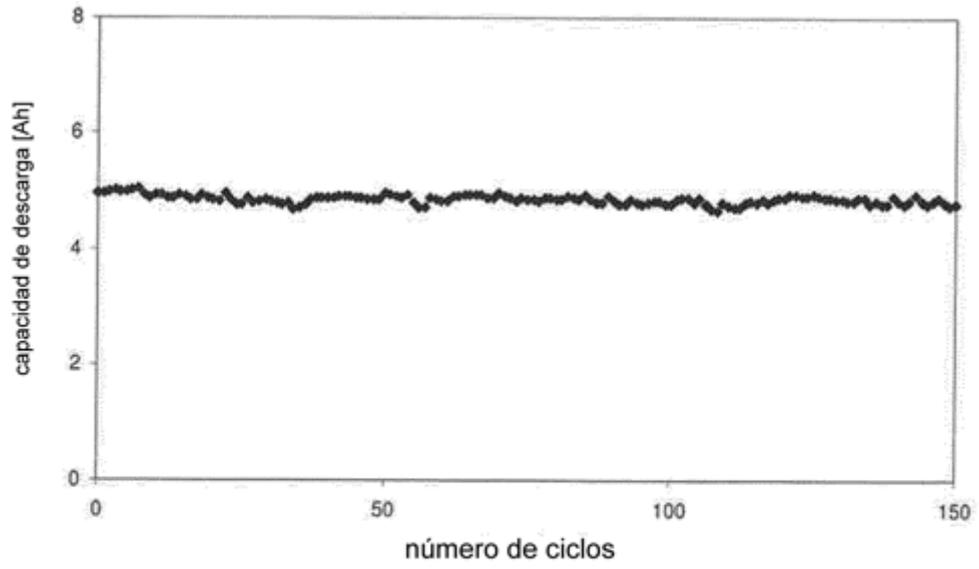


Fig.6

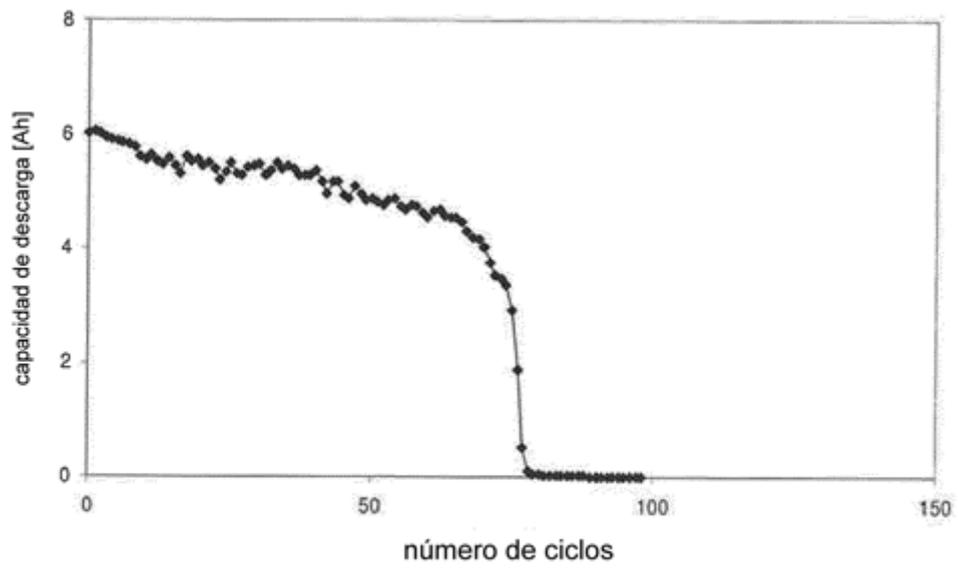


Fig.7