

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 527**

51 Int. Cl.:

H01M 2/16	(2006.01) H01M 4/136	(2010.01)
H01M 2/02	(2006.01)	
H01M 10/0525	(2010.01)	
H01M 10/0563	(2010.01)	
H01M 2/14	(2006.01)	
H01M 2/18	(2006.01)	
H01M 4/58	(2010.01)	
H01M 4/485	(2010.01)	
H01M 4/80	(2006.01)	
H01M 2/08	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.08.2012 PCT/EP2012/065727**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.02.2013 WO13024045**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2012 E 12756130 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2742551**

54 Título: **Celda electroquímica recargable y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

12.08.2011 US 201113209357

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

28.07.2017

73 Titular/es:

**ALEVO INTERNATIONAL S.A. (100.0%)
Rue des Finettes 110
1920 Martigny, CH**

72 Inventor/es:

**BORCK, MARKUS y
ZINCK, LAURENT**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 627 527 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Celda electroquímica recargable y procedimiento para su producción

- 5 La invención se refiere a una celda de batería de litio recargable con un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito que contiene una sal conductora.

10 Las celdas de batería recargables son muy importantes en muchos ámbitos técnicos. Se utilizan con frecuencia para aplicaciones en las que solo se necesitan intensidades de corriente relativamente pequeñas como, por ejemplo, teléfonos móviles. Además, hay una gran necesidad de celdas de batería para aplicaciones de corriente de alta intensidad (celdas de corriente de alta intensidad), siendo especialmente importante el accionamiento eléctrico para vehículos. La presente invención se dirige especialmente a celdas que también son adecuadas para aplicaciones de corriente de alta intensidad.

- 15 Un requisito importante es una alta densidad energética. La celda debería contener toda la energía eléctrica posible por unidad de peso y de volumen. En relación a esto, el litio resulta especialmente ventajoso como metal activo.

20 En la práctica, las celdas de litio recargables son casi exclusivamente celdas de iones de litio. Sus electrodos negativos constan de carbono recubierto de cobre en los que se introducen iones de litio durante la carga. Los electrodos positivos también constan de un material de inserción que es adecuado para el alojamiento de iones del metal activo. Por regla general, el electrodo positivo se basa en óxido de cobalto y litio que está recubierto por un elemento de desviación de aluminio. Los dos electrodos son muy fino (por regla general, el grosor es menor de 100 μm). Durante la carga, los iones del metal activo se descargan del electrodo positivo y se introducen en los electrodo negativo. Durante la descarga, transcurre el proceso contrario. El transporte de los iones entre los electrodos se realiza mediante el electrolito, que presenta la movilidad de iones necesaria. Las celdas de iones de litio contienen un electrolito que consta de una sal de litio (por ejemplo, LiPF_6) disuelta en un disolvente o mezcla de disolvente orgánico (por ejemplo, a base de carbonato de etileno). En lo sucesivo, también se denominan «celdas de iones de litio orgánicas».

30 Las celdas de iones de litio resultan problemáticas en cuanto a la seguridad. Los riesgos de seguridad se originan especialmente por el electrolito orgánico. Si una celda de iones de litio se prende fuego o incluso explota, el disolvente orgánico del electrolito representa el material inflamable. Para evitar tales riesgos, deben adoptarse medidas adicionales, especialmente en cuanto a una regulación muy precisa de los procesos de carga y descarga y en cuanto a medidas de seguridad adicionales en la construcción de la batería. Por ejemplo, la celda contiene componentes que se funden en caso de avería y, por lo tanto, impiden el flujo de corriente en la celda. Sin embargo, estas medidas dan como resultado costes aumentados y volumen y peso aumentados, reduciendo así la densidad energética.

40 Los problemas son especialmente graves cuando las celdas de batería deben desarrollarse para aplicaciones de corriente de alta intensidad. A este respecto, los requisitos de estabilidad y seguridad de funcionamiento a largo plazo son especialmente altos. En este caso, se denominan celdas de corriente de alta intensidad las celdas que (a tensión nominal) tienen una intensidad de corriente máxima admisible, con respecto a la superficie de electrodos (en lo sucesivo, «intensidad de corriente máxima admisible específica de superficie»), de al menos 5 mA/cm^2 , preferentemente de al menos 10 mA/cm^2 , más preferentemente de al menos 50 mA/cm^2 y de manera especialmente preferente de al menos 100 mA/cm^2 .

Existe una gran necesidad de celdas de batería recargables mejoradas que cumplan especialmente los siguientes requisitos:

- 50 - Muy buenos datos de rendimiento eléctricos, especialmente alta densidad energética con simultáneamente altas corrientes extraíbles (densidad de potencia).
- Seguridad, incluso en las condiciones de funcionamiento difíciles en un vehículo.
- 55 - Alta durabilidad, especialmente alto número de ciclos de carga y descarga aprovechables.
- Precio más bajo posible, es decir, materiales económicos y procedimientos de producción lo más sencillos posible.
- Otros requisitos importantes para la práctica, como capacidad de sobrecarga y capacidad de descarga total.

60 En este contexto, por ejemplo, el documento US 6.511.773 describe una celda de batería con un electrolito que contiene SO_2 en una pequeña concentración, y con varios electrodos positivos y negativos y un separador que consta de fibra de vidrio. En este caso, se propone envolver todos los electrodos con el separador. El documento US 5.470.676 describe una batería de plomo que presenta envolturas de fibra de vidrio con electrodos de la misma polaridad y en el que los otros electrodos están dispuestos en el lado exterior de la envoltura. El documento EP 0 240 915 A1 describe un procedimiento para producir acumuladores con placas de electrodos que están revestidos

por un tejido no tejido de vidrio. Después, al menos los electrodos de una polaridad deberían estar conformados con una envoltura de bolsa.

En el documento WO 2011/098233 A2 se describe una celda de batería que cumple mucho mejor que hasta el momento los requisitos parcialmente contradictorios anteriormente mencionados. Destaca por las siguientes particularidades, que también están realizadas preferentemente en la celda de batería de la presente invención:

a) El electrolito contiene SO_2 . Preferentemente, se trata de un electrolito a base de SO_2 (« SO_2 based electrolyte»). En el contexto de la invención, con este término se denomina un electrolito que contiene SO_2 no solo como adición en una pequeña concentración, sino en el que la concentración del SO_2 es tal alta que la movilidad de los iones de la sal conductora, que está contenida en el electrolito y provoca el transporte de carga, está garantizada al menos parcialmente por el SO_2 . Preferentemente, el electrolito está exento fundamentalmente de materiales orgánicos, debiendo entenderse por «fundamentalmente» que la cantidad de materiales orgánicos eventualmente presentes sea tan pequeña que no represente ningún riesgo de seguridad.

b) El electrodo positivo contiene un material activo de la composición $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{M}''_z(\text{XO}_4)_a\text{F}_b$, en la que M' es al menos un metal seleccionado del grupo que consta de los elementos Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn, M'' es al menos un metal seleccionado del grupo que consta de los metales de los grupos 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 y 16 de la tabla periódica,

X está seleccionado del grupo que consta de los elementos P, Si y S,

x es mayor de 0,

y es mayor de 0,

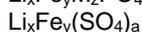
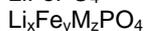
z es mayor de o igual a 0,

a es mayor de 0 y

b es mayor de o igual a 0.

En este caso, X es preferentemente el elemento P. De manera especialmente preferente, M' es el metal Fe y de manera especialmente preferente b es igual a 0. Los fosfatos de hierro y litio son materiales activos especialmente preferentes del electrodo positivo.

Materiales activos especialmente preferentes del electrodo positivo son:



en los que los sufijos x, y, z y a tienen el significado anteriormente mencionado.

El material activo puede contener un dopaje adicional que no es constituyente de su estructura reticular.

Sobre la base de este estado de la técnica, la invención pretende poner a disposición una celda de batería con función y seguridad de funcionamiento mejorados aún más.

Este problema técnico se resuelve por una celda de batería de iones de litio electroquímica recargable con una carcasa, un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito que contiene SO_2 y una sal conductora del metal activo de la celda, que está caracterizada por que los electrodos positivos están revestidos por una envoltura de un material textil de fibra de vidrio, la extensión superficial de la envoltura del material textil de fibra de vidrio es mayor que la extensión superficial del electrodo, de manera que el material textil de fibra de vidrio se extiende más allá del límite del electrodo, y dos capas del material textil de fibra de vidrio que cubren por los dos lados el electrodo están unidas entre sí en el borde del electrodo por una conexión de borde. El objetivo de la invención también es un procedimiento para producir una tal celda de batería.

De acuerdo con la invención, todos los electrodos positivos de la celda están revestidos respectivamente por una envoltura de un material textil de fibra de vidrio y están dispuestos en la celda en una pila de electrodos de manera alternante con electrodos negativos. Las medidas de superficie de los electrodos y de la envoltura están adaptadas entre sí de tal manera que las dimensiones exteriores de la envoltura de los electrodos positivos y las dimensiones exteriores de los electrodos negativos coinciden al menos en una dimensión.

Por la combinación de las características de acuerdo con la invención se consigue una mejora considerable de la función de las celdas. Especialmente, en el contexto de la invención, se comprobó que la envoltura del electrodo da como resultado una migración de iones y una distribución de iones más homogéneas. Cuanto más homogénea es la distribución de iones, especialmente en el electrodo negativo, mayor es la carga posible del material activo del electrodo y, por consiguiente, la capacidad aprovechable de la celda. Simultáneamente, se evitan riesgos que pueden estar unidos a una carga no homogénea y a la precipitación resultante de ello del metal activo. Estas ventajas repercuten sobre todo cuando los electrodos positivos de la celda están revestidos con la envoltura de

material textil de fibra de vidrio (en lo sucesivo, también denominada «bolsa de fibra de vidrio»). Así, el efecto en cuanto a la polaridad de los electrodos es diferente incluso si la construcción de los electrodos, a excepción del material activo del electrodo, es completamente simétrica.

- 5 El componente de los electrodos es respectivamente un material activo cuyo estado de carga se modifica cuando, durante la carga o descarga de la celda, se incorporan iones del metal activo de la celda, especialmente iones de litio, en el material activo. A este respecto, los electrones liberados pasan a un elemento de desviación electrónicamente aislante, que es asimismo componente del electrodo.
- 10 Como ya se ha mencionado, la presente invención se utiliza preferentemente con una celda de batería de litio recargable de acuerdo con el documento WO 2011/098233 A2. Se remite plenamente a este documento. Por ejemplo, en la presente invención están realizadas las siguientes particularidades que están descritas fundamentalmente en el documento mencionado, de las que también pueden deducirse detalles complementarios:
- 15 - El electrodo positivo tiene un grosor insólito, siendo especialmente preferentes valores mínimos del grosor de 0,25 mm, 0,3 mm, 0,4 mm, 0,5 mm, 0,6 mm, 0,8 mm y 1,0 mm en este orden. Preferentemente, el grosor del electrodo positivo asciende como máximo a 2 mm, de manera especialmente preferente como máximo a 1,5 mm.
- 20 - El electrodo positivo presenta un elemento de desviación con una estructura metálica porosa tridimensional, especialmente en forma de una espuma metálica. A este respecto, resulta especialmente preferente si la estructura metálica porosa se extiende fundamentalmente por todo el grosor del electrodo positivo. De acuerdo con otra forma de realización preferente, el metal activo del electrodo positivo está distribuido de manera fundamentalmente homogénea en la estructura metálica porosa que forma su elemento de desviación.
- 25 - El electrodo negativo contiene como material activo preferentemente carbono para el alojamiento de iones de litio. Preferentemente, también tiene un grosor insólito, siendo especialmente preferentes valores mínimos del grosor de 0,2 mm, 0,3 mm, 0,4 mm, 0,5 mm, 0,6 mm y 0,8 mm en este orden. Preferentemente, el grosor del electrodo negativo asciende como máximo a 1,5 mm, de manera especialmente preferente como máximo a 1 mm.
- 30 - El electrolito contiene una concentración relativamente alta de SO_2 en comparación con la cantidad de la sal conductora, siendo especialmente preferentes valores mínimos de 1,5 moles, 2 moles de SO_2 , 2,5 moles de SO_2 , 3 moles de SO_2 , 4 moles de SO_2 , 4,5 moles de SO_2 , 5 moles de SO_2 y 6 moles de SO_2 por mol de sal conductora en este orden. Preferentemente, la concentración asciende como máximo a 20 moles de SO_2 por mol de sal conductora.
- 35

La solución del problema de acuerdo con la invención se oponía a una serie de problemas más difíciles que están relacionados con el uso de un electrolito orgánico, preferentemente a base de SO_2 , y que no se plantean en el caso de celdas convencionales con un electrolito orgánico.

40

- El electrolito es muy agresivo. Tanto el material textil de fibra de vidrio como la conexión de borde tienen que ser estables respecto al electrolito de SO_2 y sus productos de sobrecarga. Con ello, la selección de materiales adecuados está muy limitada.
- 45 - Se denominan material textil de fibra de vidrio estructuras compuestas de hilos o fibras muy finos, especialmente tejidos, tejidos de punto por trama y materiales no tejidos. A la estructura textil están asociados problemas considerables en cuanto al procesamiento durante la producción de una celda electroquímica.
- 50 - La estructura textil y la superficie lisa de las fibras de vidrio dan como resultado una gran deshiladura en el borde de las capas de fibra de vidrio. Con ello se dificulta el montaje y se ve afectada la función.
- Los materiales de fibra de vidrio que pueden usarse para las celdas electroquímicas constan de fibras muy finas. Para optimizar la capacidad de carga de la celda y sus propiedades electroquímicas, el material textil de fibra de vidrio debería ser lo más fino posible. En la comprobación práctica de la invención, por ejemplo, se usó un material con un grosor total de 120 μm . Esto da como resultado que el material es muy flexible (doblable). Así, prácticamente no tiene ninguna rigidez natural, que simplificaría el montaje. Solo por la conexión en el borde se consigue una resistencia ventajosa para el montaje y estabilidad mecánica de la celda.
- 55
- 60 - Como ya se ha mencionado, la invención se utiliza preferentemente junto con electrodos positivos relativamente gruesos. Para maximizar la capacidad de descarga de la celda, el borde alrededor del que la bolsa de fibra de vidrio se extiende más allá de las dimensiones exteriores del electrodo debería ser lo más estrecho posible. Esto da como resultado requisitos considerables de deformabilidad del material en el área del borde y de resistencia de la conexión de borde.
- 65

En el contexto de la invención, se comprobó que, a pesar de estas dudas, la envoltura de los electrodos,

especialmente de los electrodos positivos, con una bolsa de fibra de vidrio no solo es posible, sino que también resulta especialmente ventajosa, resultando la ventaja especialmente de la homogeneidad mejorada de la migración de iones, como se ha expuesto.

5 Otras ventajas se consiguen considerando las configuraciones preferentes explicadas a continuación.

La invención se explica con más detalle a continuación mediante un ejemplo de realización representado en las Figuras. Las particularidades representadas aquí y descritas a continuación pueden usarse individualmente o en combinación para crear configuraciones preferentes de la invención. Muestran:

10 Fig. 1 una representación en despiece ordenado en perspectiva de una celda de batería de acuerdo con la invención;

15 Fig. 2 una representación en perspectiva de un electrodo positivo y dos electrodos negativos de una pila de electrodos en la celda de la Fig. 1;

Fig. 3 una representación en perspectiva de una pila de electrodos de la celda de la Fig. 1 y una envoltura de pila aún no plegada de la pila de electrodos;

20 Fig. 4 una representación en perspectiva de un electrodo positivo con ampliaciones de sección esquemáticas para explicar su estructura interna;

Fig. 5 una sección transversal a través de un electrodo positivo con envoltura a lo largo de la línea V-V en la Fig. 2.

25 La Fig. 1 muestra una celda electroquímica de acuerdo con la invención con una carcasa 1 que comprende una pieza inferior 2 abierta solo hacia arriba y una pieza de tapa 3 que cierra la abertura superior de la pieza inferior 2. La carcasa está conformada en el caso preferente representado de manera prismática (en forma de paralelepípedo). Sin embargo, asimismo, es posible otra configuración de carcasa especialmente cilíndrica con electrodos preferentemente enrollados. La pared de carcasa consta preferentemente de un metal duradero, por ejemplo, acero inoxidable, que es resistente a la corrosión contra los electrolitos de la celda y con respecto a posibles productos de sobrecarga. Para numerosas aplicaciones, especialmente en la tecnología automovilística, la carcasa debería tener una durabilidad de más de diez años.

35 En el caso preferente representado, la pieza de tapa 3 tiene cuatro puertos, a saber, dos pasos eléctricos 5 y 6, un conector de llenado 7 y un puerto de seguridad 8. Los pasos eléctricos 5 y 6 tienen respectivamente una varilla conductora 28 que se halla en un anillo aislante 29 por el que estanqueiza el paso eléctrico y se asegura el aislamiento eléctrico necesario con respecto a la pieza de tapa 3. Los pasos eléctricos 5 y 6 están unidos de manera eléctricamente aislante a los cables de conexión 23 y 24 de los electrodos positivos o de los electrodos negativos.

40 Preferentemente, los pasos eléctricos están realizados como pasos de vidrio-metal, constando el anillo aislante 29 de un material de vidrio que está unido, por ejemplo, por soldadura láser, de manera estanca a la pieza de tapa 3 y a la varilla conductora 28. La varilla conductora 28 se extiende hacia el interior de la carcasa. Puede estar conformada de manera maciza y servir para la conexión eléctrica de la celda. Los cables de conexión 23, 24 pueden estar unidos por soldadura al extremo inferior en el interior de la celda. Los cables de conexión 23, 24 también pueden estar conformados en forma de chapas de metal.

50 También son posibles realizaciones en las que al menos una de las varillas conductoras 28 presenta en su interior un canal que sirve como abertura de paso entre el interior de la celda y el espacio exterior. A este respecto, los cables de conexión pueden guiarse por los canales de las varillas conductoras 28. Los pasos 5, 6 se cierran entonces de forma estanca a gas, por ejemplo, se sueldan, de manera que la celda está estanqueizada permanentemente de forma estanca a gas. Los electrodos están conectados en paralelo. Para mayor claridad, las conexiones eléctricas necesarias para ello no están representadas en la Figura.

55 En la forma de realización representada, el conector de llenado 7 tiene un tubo de conexión 30 con un canal de paso que garantiza la conexión necesaria entre el espacio interior de la celda y el espacio exterior para llenar la celda con los electrolitos. El canal de paso se cierra tras el llenado con medios adecuados, por ejemplo, se suelda, para que la celda sea permanentemente estanca a gas.

60 El puerto de seguridad 8 tiene preferentemente una capa superficial que está conformada de manera que se desgarran o se desprende cuando la presión interior en la celda sobrepasa un valor predeterminado. Preferentemente, la capa superficial se forma por un disco de rotura controlada 31 (disco de ruptura) de metal. En el estado de funcionamiento de la celda, la carcasa está cerrada preferentemente de manera hermética. Además, resulta preferente que uno o varios de los elementos representados (paso de vidrio-metal, conector de llenado de electrolito y disco de ruptura) estén unidos por soldadura láser a los puertos correspondientes de la pieza de tapa 3. Para la conexión de la pieza de tapa 3 a la pieza inferior 2 de la carcasa 1 también se usa preferentemente un

procedimiento de soldadura por láser.

En la Fig. 2 están representados dos electrodos negativos 10 y un electrodo positivo 11. Cada uno de los electrodos tiene un cable de conexión 23 o 24 para conectarse a los correspondientes pasos eléctricos 5 o 6 (cerrados de manera estanca a gas) de la celda. Evidentemente, también pueden usarse chapas de metal o similares. Los electrodos están conformados como discos planos, es decir, tienen un grosor muy pequeño en comparación con sus dimensiones superficiales (longitud y anchura). Las dimensiones en dirección superficial (longitud y anchura de la superficie) se denominan en conjunto «extensión superficial».

En el caso de la forma de realización preferente representada, el electrodo positivo (preferentemente, todos los electrodos positivos de la celda) está revestido por una envoltura 13 de un material textil de fibra de vidrio (bolsa de fibra de vidrio). A este respecto, la extensión superficial de la envoltura es mayor que la extensión superficial del electrodo, cuyo límite 14 está marcado en la Fig. 2 como línea discontinua. Dos capas 15 y 16 del material textil de fibra de vidrio que cubren por los dos lados el electrodo están unidas entre sí en el borde del electrodo 11 por una conexión de borde 17. La conexión de borde 17 se extiende preferentemente a lo largo de al menos dos, más preferentemente tres, de los cuatro bordes de la bolsa de fibra de vidrio 13 o del electrodo 11 situado en esta, a saber, su borde inferior y sus bordes laterales que discurren hacia arriba. Preferentemente, la conexión de borde está ininterrumpida en los bordes en los que está presente. Sin embargo, según el caso de aplicación, también puede estar interrumpida. En el caso de las celdas (como las celdas de baterías de automóviles) que se emplean en una orientación determinada en el espacio, así, que no tienen que funcionar independientemente de la posición, puede suprimirse la conexión de borde en el borde superior. Aunque las bolsas de fibra de vidrio abiertas en un lado ya garantizan una retención fiable del electrodo revestido a causa del empaquetado ajustado de los electrodos en la celda y a causa de un hinchamiento durante el funcionamiento de la batería, de manera que se evita un deslizamiento o desplazamiento hacia fuera de los electrodos, también en casos de aplicación de este tipo y especialmente en el caso de celdas que se accionan independientemente de la posición, resulta ventajosa una conexión de borde en todos los bordes de la envoltura. En este caso, preferentemente solo tiene una interrupción, suficiente para el paso de los cables de conexión.

Para el material textil de fibra de vidrio son adecuadas distintas estructuras compuestas de fibras textiles. Ejemplos importantes son tejidos, materiales no tejidos y tejidos de punto por trama de fibras de vidrio. La estructura compuesta de fibras textiles puede constar tanto de hilos de vidrio monofilamento como de hilos de vidrio multifilamento (hilados de fibras de vidrio). Resultan especialmente preferentes tejidos de hilados de fibras de vidrio multifilamento.

No se pueden dar indicaciones precisas de los parámetros de materiales textiles de fibra de vidrio especialmente preferentes, porque los distintos parámetros del material textil de fibra de vidrio (por ejemplo, densidad de los hilos, grosor de los hilos, mono o multifilamento, densidad total del material de capa) se hallan en una relación recíproca complicada entre sí. Sin embargo, sobre la base de la enseñanza de la presente invención, es fácilmente posible probar la idoneidad de un material textil de fibra de vidrio propuesto.

A este respecto, puede ser adecuado comprobar primero las siguientes propiedades de un material de vidrio propuesto en ensayos previos fuera de la celda:

- Humectabilidad con electrolito
- Resistencia con respecto al electrolito a base de SO₂
- Resistencia con respecto a los productos de sobrecarga, especialmente con respecto a cloruro de aluminio y cloruro de sulfurilo
- Estabilidad mecánica tras el contacto con electrolito
- Prueba de cortocircuito eléctrico
- Estabilidad mecánica durante el montaje (manejo, cortes, pilas, introducción en la celda, etc.)
- Adhesividad para la producción de la conexión de borde

Deben seleccionarse las pruebas que consideren el uso posterior del material. Así, por ejemplo, no es necesario que un material sea estable frente a productos de sobrecarga si se utiliza en una celda en cuyo funcionamiento no se forma ningún producto de sobrecarga. Los materiales que deberían servir como envoltura de pila no tienen que ser necesariamente humectables con electrolito.

Los materiales que han resultado ser aprovechables en estos ensayos previos pueden incorporarse entonces en una celda de ensayo. Se investigan sus propiedades, especialmente en cuanto a la capacidad eléctrica durante una pluralidad de ciclos de carga y descarga así como en cuanto a la seguridad incluso en condiciones de

funcionamiento extremas (cargas rápidas y/o sobrecargas).

5 Según el grado de conocimiento actual del inventor, el grosor del material textil de fibra de vidrio debería ascender como máximo a 300 μm , preferentemente como máximo a 200 μm y de manera especialmente preferente como máximo a 150 μm . La mejora adicional de las propiedades de la celda eléctrica que puede conseguirse con materiales más gruesos no justifica por regla general la pérdida de la densidad energética que está unida al material adicional.

10 Por otra parte, el grosor del material textil de fibra de vidrio tampoco debería quedar por debajo de ciertos valores mínimos, porque en el contexto de la invención se ha comprobado que entonces las mejoras pretendidas de los datos eléctricos de la celda no se consiguen en la medida deseada. Preferentemente, el grosor del material textil de fibra de vidrio asciende al menos a 50 μm , siendo especialmente preferentes valores de 60, 70, 80 y 90 μm en este orden.

15 La densidad de los hilos también es importante para el éxito práctico. Para el caso preferente de un tejido de fibra de vidrio, la densidad de los hilos puede ser distinta en las dos direcciones espaciales, que corresponden a la urdimbre y la trama del tejido. Preferentemente, en la dirección espacial con el grosor más pequeño debería ascender al menos a cinco hilos/cm, preferentemente al menos a 10 hilos/cm, más preferentemente al menos a 20 hilos/cm.

20 Los hilados de fibras de vidrio multifilamento (también denominados hilados de filamentos de vidrio) usados para la producción de materiales textiles de fibra de vidrio se recubren frecuentemente con un denominado «encolante» por el que se facilita el proceso de procesamiento adicional, así, por ejemplo, la tejedura de un tejido. El encolante puede constar de almidón y aceites.

25 Se ha comprobado que no resultan necesariamente ventajosas superficies de fibra de vidrio completamente exentas, así, no recubiertas. Se han conseguido resultados especialmente buenos con materiales textiles de fibra de vidrio en los que las fibras de vidrio se proveen de un recubrimiento polimérico adecuado. El recubrimiento contiene preferentemente un polímero que contiene flúor como PTFE (politetrafluoroetileno), ETFE (etileno-tetrafluoroetileno), FEP (perfluoroetileno-propileno), THV (terpolímero de tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno) o FPA (polímeros de perfluoralcoxi) o contiene un aminosilano o PP (polipropileno) o PE (polietileno). Por un recubrimiento de este tipo puede mejorarse la estabilidad mecánica del material textil de fibra de vidrio. Aparte de eso, puede producirse un beneficio adicional en la seguridad de la celda. En el caso de los polímeros que contienen flúor, esto se puede explicar por que, en el caso de una precipitación de litio metálica, el litio reacciona con el flúor del recubrimiento, formándose fluoruro de litio (LiF). Por esta reacción pueden evitarse cortocircuitos. Si debiera producirse una precipitación aumentada de litio, por la reacción con el recubrimiento que contiene flúor el material textil de fibra de vidrio puede volverse tan grueso que no puede tener lugar ninguna reacción más y se bloquea el transporte de iones por el material textil. Con ello se evitan o se detienen reacciones de cortocircuitos intensas. En la comprobación práctica de la invención, aparte de eso, se ha descubierto que con el uso de los materiales textiles de fibra de vidrio recubiertos se ha conseguido una estabilidad mejorada de la capacidad eléctrica durante una pluralidad de ciclos de carga y descarga.

45 La Fig. 3 muestra una pila de electrodos que consta de cuatro electrodos negativos 10 y tres electrodos positivos 11, estando revestidos los electrodos positivos 11 respectivamente por una bolsa de fibra de vidrio 13. Los electrodos 10, 11 están dispuestos de manera alternante en la pila de electrodos 20. Generalmente, resulta preferente si el número de los electrodos no revestidos (preferentemente de los electrodos negativos) es una unidad mayor que el número de los electrodos con una bolsa de fibra de vidrio (preferentemente de los electrodos positivo). Esto tiene la consecuencia de que las superficies frontales exteriores 21 de la pila de electrodos 20 se forman por las superficies de electrodos no revestidas (preferentemente de los electrodos negativos).

50 Como se ha mencionado, la carcasa 1 de la celda consta preferentemente de un metal u otro material eléctricamente aislante. A este respecto, ha resultado ser ventajoso revestir la pila de electrodos 20 por una envoltura exterior denominada envoltura de pila 25 de tal manera que no existe ningún contacto eléctrico con las paredes de la carcasa 1. En la Fig. 3, esta envoltura de pila 25 está representada en un estado antes de que se pliegue alrededor de la pila de electrodos 20. La superficie parcial 25a de la envoltura de pila 25 se dobla por el electrodo negativo 10 en el un extremo de la pila de electrodos 20, la superficie parcial 25b se dobla por el electrodo negativo 10 en el otro extremo de la pila de electrodos 20. Las superficies parciales 25c y 25d se doblan por las superficies laterales de la pila de electrodos 20 formadas por los bordes de los electrodos 10 y 11. Finalmente, las superficies parciales 25e se doblan por la superficie inferior de la pila de electrodos 20 formada por los bordes inferiores de los electrodos 10 y 11.

60 Para la envoltura de pila son apropiados los materiales textiles de fibra de vidrio descritos anteriormente. Sin embargo, también son adecuados otros materiales aislantes, porque los requisitos son menores que en el caso de las bolsas de fibra de vidrio. Para la envoltura de pila también pueden usarse láminas poliméricas, por ejemplo, de PP (polipropileno) o PE (polietileno), especialmente las láminas de polímeros que contienen flúor como PTFE (politetrafluoroetileno), ETFE (etileno-tetrafluoroetileno), FEP (perfluoroetileno-propileno), THV (terpolímero de tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno) o FPA (polímeros de perfluoralcoxi).

Las dimensiones de la pila de electrodos 20 y de la carcasa 1 están adaptadas entre sí de tal manera que la pila de electrodos 20 puede introducirse en la carcasa 1, como está representado en la Fig. 1. A este respecto, el juego entre el límite de la pila de electrodos 20 (provista de la envoltura de pila 25) y las paredes interiores de la carcasa debería ser lo más pequeño posible para maximizar la densidad energética de la celda y para evitar movimientos indeseados de los electrodos en la carcasa.

La carcasa 1 que contiene los electrodos 10, 11 se llena con un electrolito 9 por el conector de llenado 7 (Fig. 1). Preferentemente, la cantidad de llenado está dimensionada de tal manera que la superficie del electrolito discurre en un plano por debajo del límite superior de la bolsa de fibra de vidrio 13. Generalmente, la construcción debería estar diseñada de tal manera que sea posible un transporte de iones entre los electrodos negativos 10 y los electrodos positivos 12 solo por el material textil de fibra de vidrio de las envolturas 13.

La Fig. 4 aclara, por dos ampliaciones de sección esquemáticas, la estructura interna de un electrodo positivo preferente. Presenta un elemento de desviación 32 con una estructura metálica porosa tridimensional. Preferentemente, el elemento de desviación se forma por una espuma metálica, siendo especialmente ventajoso si la estructura metálica porosa se extiende fundamentalmente por todo el grosor d del electrodo positivo. El material activo 33 del electrodo positivo, por ejemplo, fosfato de litio y hierro, se encuentra en los poros de la estructura metálica porosa y está distribuida preferentemente de manera homogénea en esta. Detalles complementarios pueden deducirse del documento WO 2011/098233 A2 mencionado. En el contexto de la invención, se comprobó que se consiguen resultados especialmente ventajosos con la combinación de los tipos de electrodo descritos ahí y una bolsa de fibra de vidrio como la que se describe en este caso.

Los electrodos descritos en el documento WO 2011/098233 A2 tienen un grosor insólito. A causa de este grosor y adicionalmente a causa de los cantos vivos de la estructura porosa usada para el elemento de desviación, se esperaban problemas adicionales en combinación con una bolsa de fibra de vidrio. Por una parte, los materiales de fibra de vidrio textiles tienen una elasticidad escasa en la superficie, mientras que los electrodos gruesos dan como resultado una deformación de material relativamente grande en el borde de la bolsa de fibra de vidrio. Además, el riesgo de deterioros de fibras de vidrio más finas por bordes afilados es especialmente alto.

En la Figura 5 puede reconocerse la conexión de borde 17 en sección transversal. Preferentemente, está producida mediante un polímero termoplástico 35, que se aplica sobre el material textil de fibra de vidrio de la envoltura 13 y se calienta a un estado fundido, comprimiéndose las capas del material textil de fibra de vidrio en el borde y refrigerándose de tal manera que el polímero termoplástico se solidifica. Ejemplos de polímeros termoplásticos son PTFE (politetrafluoroetileno), PCTFE (policlorotrifluoroetileno), THV (terpolímero de tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno) o FPA (polímeros de perfluoralcoxi). En este ejemplo, la curvatura del borde de los dos lados de la envoltura es idéntica. También son posibles formas de realización en las que las curvaturas del borde son diferentes o incluso un lado está plano y solo el otro lado presenta una curvatura.

En cuanto a las relaciones de grosor del material de fibra de vidrio de la envoltura 13 (grosor D) y del electrodo 11 (grosor d), la Figura 5 no está a escala. Ya se han indicado valores preferentes de los grosores d y D .

A pesar de los problemas que se esperan para el experto durante el procesamiento de materiales textiles de fibra de vidrio en una solución de electrolito inorgánica, en el contexto de la invención se ha podido desarrollar un procedimiento para la producción de una celda de batería. Un aspecto fundamental del desarrollo se encontraba en la producción lo más automatizada posible de la envoltura 13 de los electrodos, especialmente del electrodo positivo. Se ha comprobado que resulta determinante la generación de la conexión de borde 17 de la envoltura de material textil de fibra de vidrio y, en este caso, pueden superarse los mayores problemas.

La conexión de borde se produce de acuerdo con la invención al aplicarse un polímero adecuado sobre el material textil de fibra de vidrio. Las capas 15, 16 del material textil de fibra de vidrio se comprimen en el borde, de manera que el material de fibra de vidrio se pega. La aplicación del polímero se realiza al menos sobre el borde de una de las capas 15, 16 que van a unirse. Un polímero adecuado es THV.

Preferentemente, se cubre una tira del borde con el polímero, que no es más ancha que el 5 % con respecto a las dimensiones correspondientes en dirección superficial (anchura) de la capa del material textil de fibra de vidrio. De manera especialmente preferente, el borde no es más ancho que el 3 %, muy preferentemente no es más ancho que el 2 % de la dimensión en dirección superficial de la capa.

Un procedimiento preferente para producir la conexión de borde usa un polímero termoplástico, que se aplica y se calienta a un estado fundido. En este caso, en otra etapa las dos capas de la bolsa de fibra de vidrio que van a unirse se comprimen en el borde, así, en las áreas que están cubiertas con el polímero. Las capas comprimidas se refrigeran de tal manera que el polímero se solidifica. De esta manera, se genera una unión fiable de las dos capas. Los hilos de las dos capas del material textil de fibra de vidrio se unen así entre ellos.

Evidentemente, algunas etapas del procedimiento de producción preferente también pueden transcurrir en un orden modificado. Especialmente, las etapas que comprenden la aplicación del material polimérico y el calentamiento al

estado fundido pueden tener lugar en un orden modificado. Por ejemplo, es posible aplicar polímero termoplástico fundido sobre el área de borde de las capas del material textil de fibra de vidrio. Preferentemente, la aplicación del polímero termoplástico se realiza por extrusión.

- 5 En una forma de realización asimismo preferente, el polímero termoplástico también puede aplicarse en forma de una tira fina, por ejemplo, de una lámina en forma de tira. En este caso, las dos capas se comprimen en el borde y se calientan en conjunto con la lámina polimérica hasta que el polímero alcanza un estado fundido.

- 10 En una forma de realización especial, el calentamiento del polímero al estado fundido se apoya por la actuación simultánea de otra fuente de calor sobre el borde del material textil de fibra de vidrio. Por ejemplo, el apoyo puede realizarse por ultrasonido o radiación infrarroja. Preferentemente, se realiza una actuación simultánea de ultrasonido y una transmisión de calor de una pieza de máquina que contacta con el borde al menos de una de las capas de fibra de vidrio. En el contexto de la invención, se ha reconocido que resulta especialmente apropiado la utilización de un sonotrodo calentado para apoyar el calentamiento al estado fundido del polímero, lo cual da como resultado tiempos de fusión más cortos y, por lo tanto, acelera el curso del procedimiento. Con ello se pueden aumentar los números de piezas en la producción automatizada.

- 20 En el contexto de la invención, se ha investigado otra posibilidad de la conexión de borde. En una variante de procedimiento asimismo preferente, se disuelve un polímero adecuado en un disolvente. La solución se aplica preferentemente sobre una de las capas del material textil de fibra de vidrio. Tras sobreponer la segunda capa, se comprimen las dos capas. El disolvente se evapora, por ejemplo, a temperatura ambiente. Un calentamiento del borde a una temperatura adaptada al disolvente acelera la evaporación. Así, únicamente permanece el polímero para la unión de los bordes, que se ocupa así de la conexión de borde. Al aplicar el polímero disuelto puede evitarse una penetración completa y una salida del polímero del material textil de fibra de vidrio. Así, puede realizarse una conexión de borde fiable, estable y permanente.

- 30 En todo el proceso de procedimiento para la producción de una celda de batería se revisten primero los electrodos positivos. Durante la producción de la envoltura, puede esparcirse primero una capa de material textil de fibra de vidrio sobre la que se aplica el electrodo positivo 10. El polímero se aplica sobre las áreas de borde de la capa que van a unirse. Le sigue la adición de la segunda capa y la compresión de las dos capas en el borde.

Como alternativa, también pueden colocarse primero una sobre otra las dos capas y producirse la bolsa de fibra de vidrio. El electrodo positivo puede intercalarse entonces en la bolsa de fibra de vidrio abierta en al menos un lado.

- 35 Los electrodos positivos revestidos se apilan alternativamente con electrodos negativos. A este respecto, la pila de electrodos comprende respectivamente un electrodo negativo tanto al principio como al final. En otra etapa de procedimiento, la pila de electrodos se reviste por una envoltura de pila. Toda la pila de electrodos revestida se introduce entonces en la carcasa de la celda de batería y se conecta eléctricamente en otra etapa. Tras cerrar la carcasa se realiza un llenado con los electrolitos por el conector de llenado que se obtura después, de manera que se produce una celda de batería cerrado de forma estanca.
- 40

REIVINDICACIONES

1. Celda de batería de iones de litio electroquímica recargable con una carcasa (1), un electrodo positivo (11), un electrodo negativo (10) y un electrolito (9), que contiene SO_2 y una sal conductora del metal activo de la celda, estando revestidos los electrodos positivos (11) de una envoltura (13) de un material textil de fibra de vidrio, siendo la extensión superficial de la envoltura (13) del material textil de fibra de vidrio mayor que la extensión superficial del electrodo positivo (11), de manera que el material textil de fibra de vidrio se extiende más allá del límite (14) del electrodo positivo, y estando unidas entre sí dos capas (15, 16) del material textil de fibra de vidrio que cubren por los dos lados el electrodo positivo (11) en el borde del electrodo positivo (11) por una conexión de borde (17), estando revestidos todos los electrodos positivos (11) de la celda en cada caso de una envoltura de un material textil de fibra de vidrio y estando dispuestos en la celda en una pila de electrodos (20) de manera alternante con electrodos negativos, **caracterizada por que** las medidas de superficie de los electrodos (10, 11) y de la envoltura (13) están adaptadas entre sí de tal manera que las dimensiones exteriores de la envoltura (13) de los electrodos positivos (11) y las dimensiones exteriores de los electrodos negativos (10) coinciden al menos en una dimensión.
2. Celda de batería según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el electrodo positivo (11) contiene un material activo de la composición $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{M}''_z(\text{XO}_4)_a\text{F}_b$, en la que
 M' es al menos un metal seleccionado del grupo que consta de los elementos Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn,
 M'' es al menos un metal seleccionado del grupo que consta de los metales de los grupos 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 y 16 de la tabla periódica,
X está seleccionado del grupo que consta de los elementos P, Si y S,
x es mayor de 0,
y es mayor de 0,
z es mayor de 0 igual a 0,
a es mayor de 0 y
b es mayor de 0 igual a 0,
siendo X preferentemente el elemento P, siendo M' más preferentemente el metal Fe y siendo b de manera especialmente preferente igual a 0.
3. Celda de batería según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el grosor (d) del electrodo positivo (11) asciende al menos a 0,25 mm, preferentemente a al menos 0,3 mm, más preferentemente a al menos 0,4 mm, más preferentemente a al menos 0,5 mm, más preferentemente a al menos 0,6 mm y de manera especialmente preferente a al menos 1,0 mm.
4. Celda de batería según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el grosor (D) del material textil de fibra de vidrio de la envoltura (13) asciende como máximo a 0,3 mm, preferentemente como máximo a 0,2 mm, de manera especialmente preferente como máximo a 0,15 mm.
5. Celda de batería según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el grosor (D) del material textil de fibra de vidrio de la envoltura (13) asciende al menos a 0,05 mm, preferentemente a al menos 0,07 mm y de manera especialmente preferente a al menos 0,09 mm.
6. Celda de batería según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el material textil de fibra de vidrio es un tejido.
7. Celda de batería según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la densidad de los hilos del tejido de fibra de vidrio de la envoltura (13) en cada dirección del tejido asciende al menos a 5 hilos/cm, preferentemente al menos a 10 hilos/cm y de manera especialmente preferente al menos a 20 hilos/cm.
8. Celda de batería según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el electrodo (10, 11) presenta un elemento de desviación (32) con una estructura metálica porosa tridimensional, especialmente en forma de una espuma metálica, extendiéndose preferentemente la estructura metálica porosa fundamentalmente por todo el grosor (d) del electrodo (10, 11) y de manera especialmente preferente estando distribuido el material activo de manera fundamentalmente homogénea en la estructura metálica porosa.
9. Celda de batería según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el número de los electrodos negativos (10) es una unidad mayor que el número de los electrodos positivos (11) con una envoltura de un material textil de fibra de vidrio.
10. Celda de batería según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la pila de electrodos (20) formada por los electrodos de las dos polaridades está rodeada por una envoltura de pila (25) de un material textil de fibra de vidrio, preferentemente de un tejido de fibra de vidrio, o de una lámina polimérica, constando la carcasa (1) de la celda de batería de un material eléctricamente conductor, especialmente de metal, y formando la envoltura de pila un aislamiento eléctrico con respecto a la carcasa.

11. Celda de batería según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la conexión de borde (17) está producida mediante un polímero termoplástico, preferentemente mediante un polímero que contiene flúor o de manera especialmente preferente mediante un polímero termoplástico que contiene flúor.
- 5 12. Celda de batería según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el electrolito (9) se basa en SO_2 , conteniendo preferentemente el electrolito al menos 3 moles de SO_2 por mol de sal conductora, preferentemente al menos 4 moles de SO_2 , más preferentemente al menos 4,5 moles de SO_2 , más preferentemente al menos 5 moles de SO_2 y de manera especialmente preferente al menos 6 moles de SO_2 por mol de sal conductora.

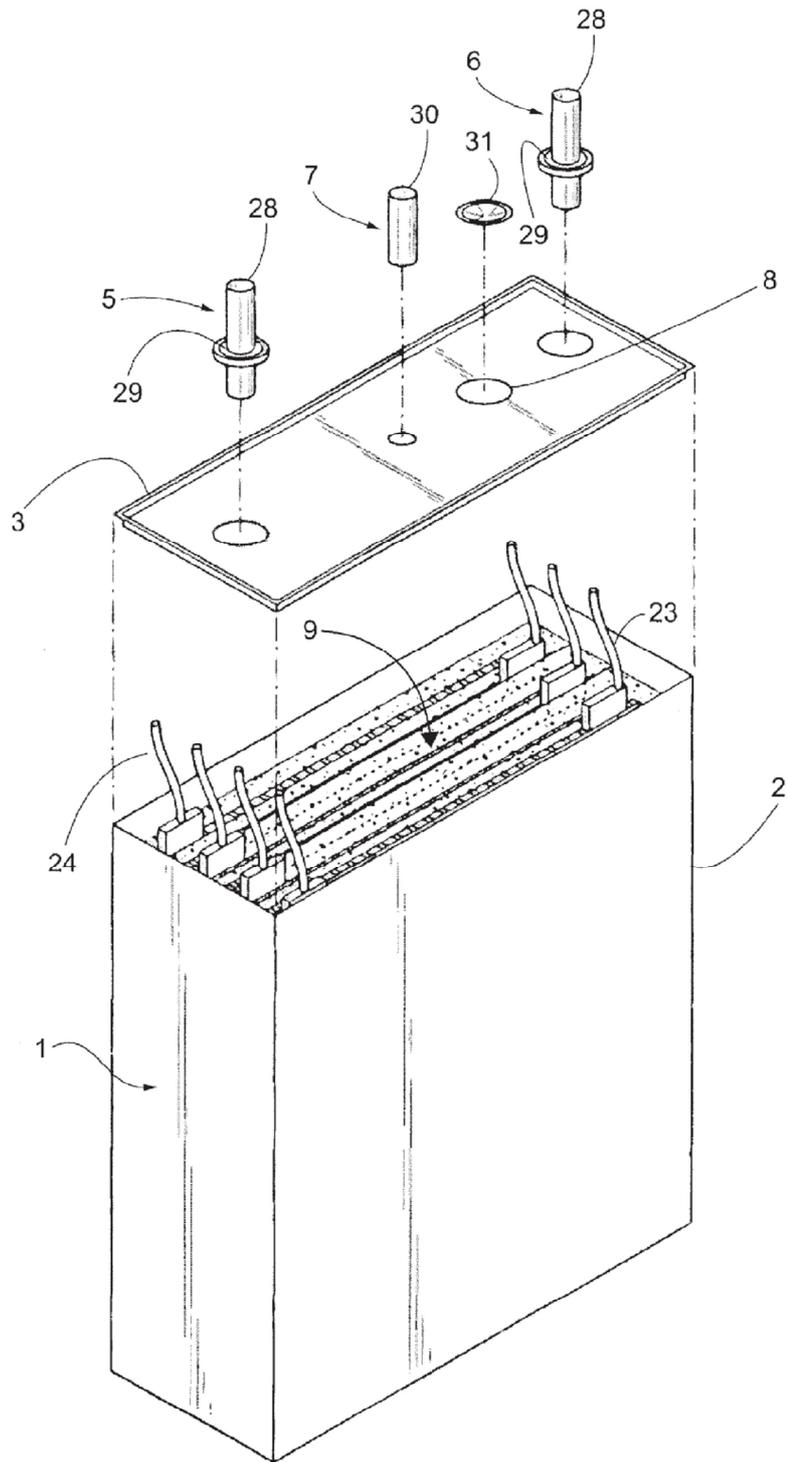


Fig. 1

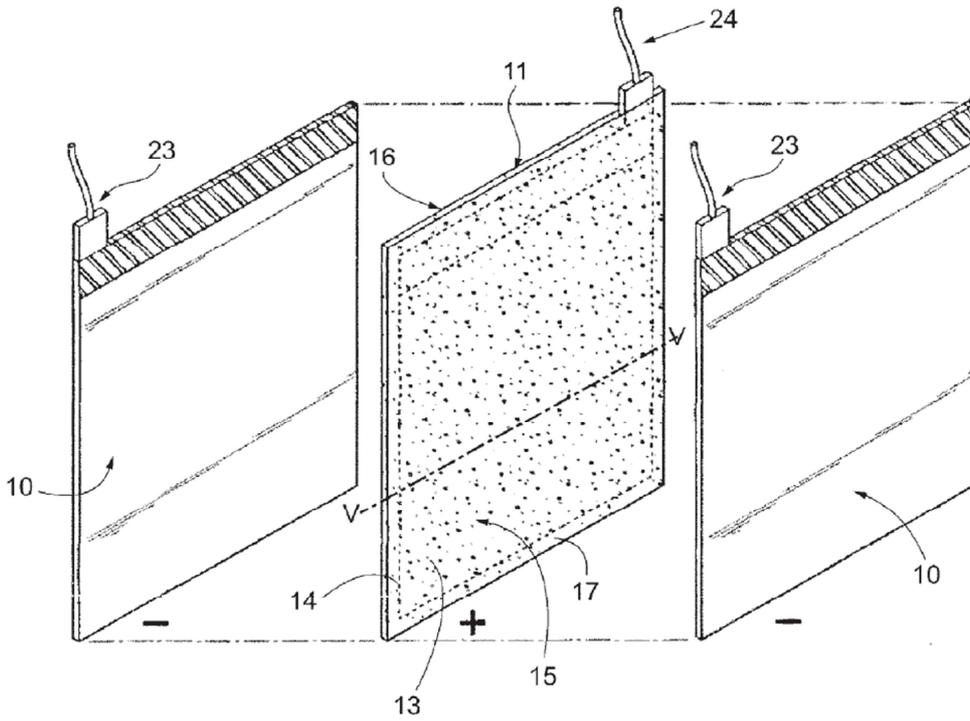


Fig. 2

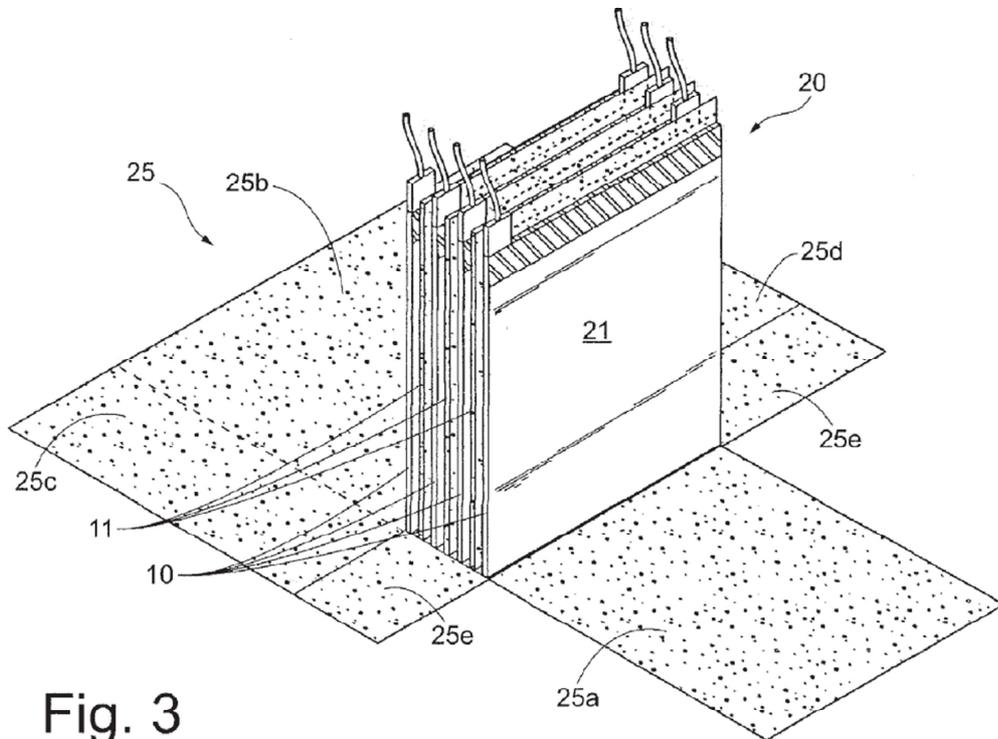


Fig. 3

