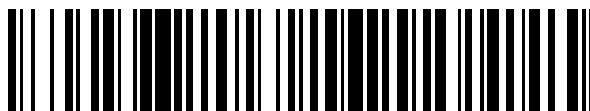


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 146**

51 Int. Cl.:

H01M 2/14 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2014 E 14163569 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 2814082**

54 Título: **Células electroquímicas con separadores que contienen vidrio**

30 Prioridad:

06.06.2013 GB 201310059

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

17.05.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BUQA, HILMI y
BLANC, PIERRE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 668 146 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

Células electroquímicas con separadores que contienen vidrio

5 **Campo de la invención**

El campo de la invención se refiere a un método de recubrimiento para la preparación de un separador que comprende múltiples capas de partículas de vidrio y de cerámica para su uso en una célula electroquímica, a una célula electroquímica que comprende dicho separador y al uso de dicha célula electroquímica.

10

Antecedentes de la invención

Más allá de la electrónica de consumo, las baterías de iones de litio están creciendo en popularidad para aplicaciones estacionarias como el almacenamiento de energía renovable, la nivelación de superficie, la energía solar, los motores híbridos diesel de gran tamaño, las aplicaciones militares, vehículos eléctricos híbridos (VEH-s) y aplicaciones aeroespaciales debido a su alta densidad energética.

Un separador es un componente fundamental dentro de una célula electroquímica, en especial, por cuestiones de seguridad y tiempo de vida. El separador absorbe el electrolito para llenarse de electrolito. De este modo, permite la conducción iónica a través del electrolito líquido mientras se mantienen separados los electrodos positivo y negativo. Para mejorar el rendimiento de la célula electroquímica, el separador usado debe cumplir diversos requisitos: estabilidad mecánica, alta estabilidad térmica, contracción cero, porosidad, en algunos casos, conductividad iónica, etc. La calidad del separador influirá en las características de la superficie de contacto entre la célula electroquímica y el separador, la resistencia interna e influirá eficazmente en la capacidad de la célula electroquímica, las capacidades del ciclo de carga/descarga, la densidad de la corriente de carga/descarga y diversas propiedades eléctricas.

Para las células electroquímicas de gran escala (alta energía y alta potencia), los problemas de seguridad son un desafío crítico y, por esta razón, los fabricantes de células electroquímicas se centran en mejorar los métodos de fabricación y aumentar la seguridad. Hoy en día, la demanda de células electroquímicas de alta energía y alta potencia está aumentando con rapidez. Para generar una capacidad de corriente y una densidad de corriente tan altas sin interrumpir la capacidad de alta tensión, el separador debe ser mecánicamente estable y poseer una mayor porosidad que las baterías tradicionales para aplicaciones de consumo. Además, el separador debe ser térmicamente estable a altas temperaturas para producir una célula electroquímica estable de alta potencia.

En general, los separadores del estado de la técnica son separadores a base de poliolefinas de una sola capa o múltiples capas. Como alternativa, el separador se puede producir con recubrimiento directo de partículas de cerámica con un polímero aglutinante en la superficie del sustrato poroso.

Las partículas de cerámica y/o de vidrio también se pueden usar para recubrir directamente la superficie del electrodo, como se desvela, por ejemplo, en el documento WO 2005/076388.

Los separadores de poliolefina disponibles en el mercado no absorben fácilmente los disolventes electrolíticos con constantes dieléctricas altas, tales como el carbonato de etileno (EC) y el carbonato de propileno (PC), debido a sus superficies hidrófobas con baja energía superficial, y tienen poca capacidad para retener las soluciones electrolíticas. Además, la fuga de disolvente de las superficies de contacto entre los electrodos o los lados opuestos de los colectores de corriente suele provocar el deterioro de la vida del ciclo de las células electroquímicas. En general, los separadores convencionales del estado de la técnica se contraen durante la generación de calor.

La patente US 8.216.722 desvela una batería que comprende un separador que, a su vez, comprende una primera, segunda y posiblemente tercera fase entremezcladas entre sí, en la que la segunda fase comprende partículas iónicamente conductoras, tales como partículas de cerámica, partículas de vidrio, partículas de vidrio y de cerámica, y mezclas de las mismas. Solo hay una capa del separador, y el separador es esencialmente no poroso y se encuentra en estado sólido.

La solicitud de patente de EE.UU. n.º 2006/057464 A1 describe un método de inversión de fase que sirve para la producción de un electrolito polimérico relleno de nanopartículas. El electrolito comprende nanopartículas de sílice, y el electrolito se usa para separar el ánodo y el cátodo, en particular, el electrolito polimérico se puede interponer entre un electrodo del ánodo y un electrodo del cátodo en una batería secundaria de litio para separar los dos electrodos entre sí. Se describe la adición de una cantidad predeterminada de una carga inorgánica de nanopartículas que tiene un diámetro de partícula nanométrico a un material polimérico específico y luego, la disolución de la mezcla en un disolvente para obtenerse una suspensión. A continuación, se funde la suspensión obtenida e, inmediatamente después de la fusión, se impregna el material fundido con un no disolvente para la obtención de un electrolito polimérico poroso que tiene poros muy desarrollados en una superficie de la membrana y en la membrana. El electrolito polimérico muy poroso se produce usando un método de inversión de fase.

65

Objetivo de la invención

El problema que se ha de resolver mediante la presente invención es la provisión de un método de preparación de un separador que comprende múltiples capas de partículas de vidrio y de cerámica con porosidad uniforme controlada, mejor humectabilidad, estabilidad electroquímica y seguridad para su uso en una célula electroquímica, y la provisión de una célula electroquímica que comprende dicho separador.

Las características que figuran en las reivindicaciones independientes resuelven el problema, describiéndose las realizaciones ventajosas mediante las características que figuran en las reivindicaciones de patente dependientes.

Descripción de la invención

Se proporciona un método de recubrimiento para la preparación de un separador de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende múltiples capas de partículas de vidrio y de cerámica, método que comprende las etapas de proporcionar una mezcla de un material polimérico orgánico, partículas de vidrio y de cerámica, y al menos un disolvente; y preparar una multicapa mediante inversión de fase para su uso en una célula electroquímica.

El separador que comprende múltiples capas de partículas de vidrio y de cerámica puede depositarse en una sola etapa. Eso significa que ambas etapas del método se realizan juntas y que no son necesarias etapas adicionales.

El método de recubrimiento mediante inversión de fase permite la producción del separador en condiciones controladas, lo que permite un mejor control del procesamiento.

El método también permite una porosidad uniforme controlada del separador que comprende múltiples capas de partículas de vidrio y de cerámica. La porosidad del separador mejorada y controlada conduce a una mayor capacidad de potencia. Por lo tanto, se mejora el rendimiento de la célula electroquímica. La porosidad del separador mejorada también conduce a una mejor difusión iónica (por ejemplo, iones de Li) a través del separador. Si la porosidad no es apropiada, los iones de Li están limitados en su difusión, por lo que la impedancia aumentará y los rendimientos electroquímicos (en especial, la tasa C) disminuirán. Es importante que la porosidad no sea demasiado baja ni demasiado alta. La porosidad tiene que ser lo suficientemente alta como para contener una cantidad suficiente de electrolito para que los iones se puedan mover fácilmente entre los electrodos. La distribución uniforme de los poros es importante para una distribución de la corriente uniforme en todo el separador.

El aumento de impedancia debido a una distribución no uniforme de los poros (que conduce a una distribución de la corriente no uniforme a través del separador) también conduciría a una mayor generación de calor en la célula, lo que, a su vez, puede conducir a un mayor hinchamiento. Por lo tanto, la distribución uniforme de los poros es ventajosa para el hinchamiento controlado.

Con la estructura multicapa que comprende partículas de vidrio y de cerámica, se evitan o deslocalizan los cortocircuitos suaves en la célula electroquímica sobre las partículas individuales. Por lo tanto, la estructura multicapa conduce a una mejor seguridad de las células electroquímicas y protege la célula electroquímica del descontrol térmico.

La humectabilidad también se mejora. La humectabilidad mejorada significa que el separador se humedece fácilmente con el electrolito y retiene el electrolito en el separador.

Los separadores que comprenden múltiples capas de partículas de vidrio y de cerámica producidos mediante el método desvelado muestran una contracción nula durante la generación de calor. Los separadores también son electroquímicamente estables contra el electrolito y los materiales del electrodo. Esta estabilidad electroquímica es especialmente importante en las condiciones de oxidación y reducción cuando la célula electroquímica está completamente cargada. Los separadores también son mecánicamente estables en el procesamiento del separador durante el ensamblaje de la célula electroquímica.

Los separadores que comprenden múltiples capas de partículas de vidrio y de cerámica tienen una estructura controlada debido al diferente punto de ebullición (volatilidad) de los diferentes disolventes.

Las partículas de vidrio y de cerámica comprenden del 5 al 95 % de la mezcla de material polimérico orgánico, partículas de vidrio y de cerámica y al menos un disolvente. El material polimérico orgánico comprende del 5 al 95 % de la mezcla.

El material polimérico orgánico se puede seleccionar del grupo que comprende poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropeno (PVDF-HFP), fluoruro de polivinilideno (PVDF), PTFE, metacrilato de polimetilo (PMMA), polipropileno (PP), ácido poliacrílico (PAA), polivinilpirrolidona (PVP), PVDF a base de agua, acrilato, poliacrilato, caucho de estireno y butadieno (SBR), cauchos naturales y sintéticos, látex, OPPANOL[®], polietileno (PE), copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), alcohol polivinílico (PVA) y mezclas de los mismos.

Las partículas de vidrio y de cerámica pueden ser de diferente tamaño, morfología, textura, forma y área superficial (BET), lo que mejora la capacidad de producir separadores diseñados para diversas aplicaciones con el fin de controlar la seguridad, flexibilidad, porosidad, tortuosidad y humectabilidad del separador. Las partículas de vidrio pueden estar fuera de cualquier material de vidrio. Las partículas de cerámica pueden estar hechas, por ejemplo, de un material seleccionado del grupo que comprende fosfato de titanio de litio y aluminio $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ en el que $1 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 1$ y $1 \leq z \leq 2$, alúmina de tamaño nanométrico (Al_2O_3), ZrO_2 , SiC , LiAlO_2 , SnO_2 o BaTiO_3 . Las partículas de vidrio y de cerámica están incrustadas en el material polimérico orgánico.

Las partículas de vidrio y/o cerámica pueden ser partículas iónicas conductoras y/o iónicas no conductoras.

El al menos un disolvente puede seleccionarse del grupo que comprende tetrahidrofurano (THF), acetona, etanol, ácido acético, dimetilacetamida (DMAC), dimetilsulfóxido (DMSO), hexametilfosforamida (HMPA), *N*-metilpirrolidona (NMP), trietilfosfato (TEP), trimetilfosfato (TMP), tetrametilurea (TMU), butanona, carbonato de propileno (PC), agua de butanol, silanol, silandiol, monohexiléter de etilenglicol, *N,N*-dimetiletanolamina, alcohol isopropílico, tolueno, alcohol butílico normal, anhídrido maleico, xileno y mezclas de los mismos. Al menos un disolvente significa que la inversión de fase se realiza con disolventes mixtos. Por lo tanto, se requiere al menos un disolvente.

El método de recubrimiento también puede implicar que se añada un aditivo de adhesión a la mezcla. El aditivo de adhesión se puede seleccionar del grupo que comprende uretano y resinas.

Los aditivos de adhesión pueden potenciar la adhesión entre el material polimérico orgánico y las partículas de vidrio y de cerámica.

El separador está destinado para su uso en una célula electroquímica. Una célula (o batería) electroquímica dentro del significado de la presente divulgación puede ser una célula primaria o una célula secundaria (es decir, un acumulador). Las células electroquímicas pueden apilarse o arrollarse. En una realización, la célula electroquímica puede ser un acumulador de Li. El método de recubrimiento de acuerdo con la presente divulgación también comprende el uso del separador en una célula electroquímica a gran escala.

Sin embargo, el separador de la presente divulgación se puede usar con cualquier tipo de célula electroquímica y el experto en la materia puede adaptar las propiedades del separador a diferentes aplicaciones, es decir, al tamaño y material de las células electroquímicas usadas.

El separador producido mediante el método de acuerdo con la presente divulgación es económico, ya que los costosos disolventes orgánicos pueden ser reemplazados parcialmente por disolventes orgánicos inorgánicos o menos costosos. Además, el separador ahorra costes, porque al menos comprende parcialmente partículas de vidrio que son menos costosas que otras partículas, es decir, partículas de cerámica.

También se proporciona una célula electroquímica que comprende un electrolito de célula electroquímica, un ánodo, un cátodo y un separador, en la que el separador se prepara mediante el método de recubrimiento desvelado anteriormente.

Una célula electroquímica con un separador preparado mediante el método desvelado muestra alta seguridad con una alta tolerancia hacia la sobrecarga y sobredescarga. El nivel de seguridad es comparable con las células electroquímicas que solo comprenden partículas de cerámica. Sin embargo, el reemplazo de algunas o todas las partículas de cerámica por partículas de vidrio hace que las células electroquímicas sean más ligeras. Como consecuencia, las células electroquímicas tienen una densidad de energía gravimétrica y volumétrica superior.

También se proporciona un uso de una célula electroquímica según lo desvelado anteriormente. El material anódico puede seleccionarse del grupo que comprende grafito u otros materiales a base de carbono, Si o materiales compuestos que comprenden Si, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, Li_xTiO_2 (donde $0 \leq x \leq 1$), TiO_2 , $\text{TiO}_2(\text{OH})_x$ (donde $x \geq 1$) y mezclas de los mismos.

La invención, sin embargo, no se limita a los materiales anteriores, y se puede usar cualquier electrodo o material electrolítico conocido con la presente divulgación.

La célula electroquímica se puede usar en electrónica de consumo, aplicaciones estacionarias como el almacenamiento de energía renovable, la nivelación de superficie, la energía solar, los motores híbridos diesel de gran tamaño, aplicaciones militares, vehículos eléctricos híbridos (VEH-s) y aplicaciones aeroespaciales. Se ha de entender que la presente divulgación también comprende cualquier otra aplicación adecuada. Las aplicaciones pueden depender del tamaño y de la densidad de energía de la célula electroquímica. Las células electroquímicas de pequeña y gran escala (en términos de energía y potencia) están comprendidas en la presente divulgación. Las pequeñas células de formato de iones de Li se usan para aplicaciones de consumo y, como células individuales, muestran una capacidad máxima de aproximadamente 1,5 Ah. Las células de formato grande (de aplicación en ESS, automóviles y otras aplicaciones industriales) muestran una capacidad superior a 4 Ah. La capacidad depende en gran medida del tipo (potencia o energía) de las células de iones de Li.

5 La electrónica de consumo dentro del significado de la presente divulgación comprende, pero sin limitación, equipos electrónicos destinados al uso diario, por ejemplo, en entretenimiento, comunicaciones y productividad de oficina. Los equipos electrónicos incluyen, pero sin limitación, ordenadores personales, teléfonos, reproductores de MP3, equipos de audio, televisores, calculadoras, electrónica automotriz GPS, cámaras digitales, y reproductores y grabadoras que usan medios de vídeo como DVD, VCR o videocámaras.

10 La invención se define mediante las reivindicaciones y sus equivalentes. Se entenderá que las características de un aspecto o de una realización de la invención se pueden combinar con una característica de un aspecto o aspectos y/o realizaciones diferentes de la invención.

10 **Sumario de las figuras**

15 Fig. 1: sección transversal de una célula electroquímica que comprende un ánodo, un cátodo y un separador que comprende múltiples capas de partículas de vidrio y de cerámica.

15 **Ejemplos**

20 La Figura 1 muestra una sección transversal de una célula electroquímica. La célula electroquímica comprende un ánodo de titanato de litio (LTO), un cátodo de níquel, manganeso y cobalto (NMC), y un separador que comprende múltiples capas de partículas de vidrio y de cerámica entre el ánodo y el cátodo que se produjo mediante el método de acuerdo con la presente divulgación. Las partículas de cerámica son visibles en la estructura del separador.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de recubrimiento para la preparación de un separador poroso que comprende múltiples capas, en el que cada capa comprende tanto partículas de vidrio como partículas de cerámica, método que comprende las etapas de:
- 10 - proporcionar una mezcla de un material polimérico orgánico, tanto de partículas de vidrio como de partículas de cerámica y al menos dos disolventes, en donde las partículas de vidrio y las partículas de cerámica comprenden del 5 al 95 % de la mezcla, en donde el material polimérico orgánico comprende del 5 al 95 % de la mezcla y se selecciona del grupo que comprende poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropeno (PVDF-HFP), fluoruro de polivinilideno (PVDF), PTFE, metacrilato de polimetilo (PMMA), polipropileno (PP), ácido poliacrílico (PAA), polivinilpirrolidona (PVP), PVDF a base de agua, acrilato, poliácido, caucho de estireno y butadieno (SBR), cauchos naturales y sintéticos, látex, OPPANOL®, polietileno (PE), copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), alcohol polivinílico (PVA) y mezclas de los mismos, en donde las partículas de cerámica están hechas de un material seleccionado del grupo que comprende fosfato de titanio de litio y aluminio $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, donde $1 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 1$ y $1 \leq z \leq 2$, alúmina de tamaño nanométrico (Al_2O_3), ZrO_2 , SiC , LiAlO_2 , SnO_2 o BaTiO_3 , en donde el disolvente se selecciona del grupo que comprende tetrahidrofurano (THF), acetona, etanol, ácido acético, dimetilacetamida (DMAC), dimetilsulfóxido (DMSO), hexametilfosforamida (HMPA), *N*-metilpirrolidona (NMP), trietilfosfato (TEP), trimetilfosfato (TMP), tetrametilurea (TMU), butanona, carbonato de propileno (PC), agua de butanol, silanol, silandiol, monohexiléter de etilenglicol, *N,N*-dimetiletanolamina, alcohol isopropílico, tolueno, alcohol butílico normal, anhídrido maleico, xileno y mezclas de los mismos, y
- 15 - preparar una multicapa mediante inversión de fase.
- 25 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el separador que comprende múltiples capas, tanto de partículas de vidrio como de partículas de cerámica, se deposita en una sola etapa.
3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que las partículas de vidrio y/o las partículas de cerámica son partículas iónicas conductoras e/o iónicas no conductoras.
- 30 4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se añade un aditivo de adhesión a la mezcla.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el aditivo de adhesión se selecciona del grupo que comprende uretano y resinas.
- 35 6. Una célula electroquímica que comprende un electrolito de célula electroquímica, un ánodo, un cátodo y un separador, en la que el separador se prepara mediante el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 40 7. La célula electroquímica de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la célula electroquímica es una célula electroquímica a gran escala.
- 45 8. La célula electroquímica de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el material del ánodo se selecciona del grupo que comprende grafito u otros materiales a base de carbono, Si o materiales compuestos que comprenden Si, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, Li_xTiO_2 (donde $0 \leq x \leq 1$), TiO_2 , $\text{TiO}_2(\text{OH})_x$ (donde $x \geq 1$) y mezclas de los mismos.
- 50 9. Uso de una célula electroquímica de acuerdo con la reivindicación 6 en electrónica de consumo, aplicaciones estacionarias tales como el almacenamiento de energía renovable, la nivelación de superficie, la energía solar, los motores híbridos diesel de gran tamaño, aplicaciones militares, vehículos eléctricos híbridos (VEH) y aplicaciones aeroespaciales.

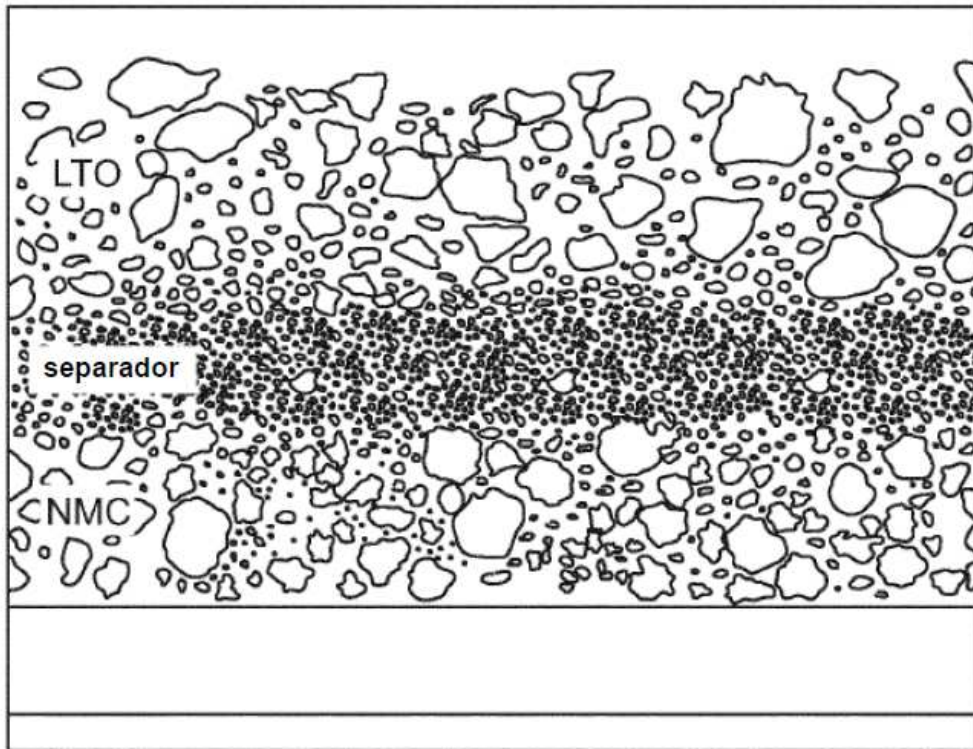


Fig. 1